

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ЗІНЬ ОЛЬГА ІВАНІВНА**

УДК 620.193.16: 628.16.084

**ЗАСАДИ ЕНЕРГООЩАДНОЇ КАВІТАЦІЙНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ  
СТІЧНИХ ВОД ВІД АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК**

05.17.21 – технологія водоочищення  
технічні науки

Подається на здобуття ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ О.І.Зінь

Науковий керівник – Знак Зеновій Орестович, д. т. н., професор Знак З.О.

Львів – 2019

## АНОТАЦІЯ

Зінь О.І. Засади енергоощадної кавітаційної технології очищення стічних вод від ароматичних сполук. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.21 – технологія водоочищення – Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, 2019.

У дисертації наведено результати досліджень, спрямованих на встановлення ефективного методу очищення водних середовищ від ароматичних сполук, насамперед, бензену і толуену. Досліджено вплив кавітаційного оброблення на очищення водних середовищ. Зокрема, встановлено вплив температурного режиму та тривалості оброблення на перебіг процесу кавітаційної деструкції ароматичних сполук у водних середовищах. Виявлено позитивний вплив кисню на перебіг кавітаційного розкладу бензену. Встановлено, що за присутності кисню розклад бензену триває після припинення збудження кавітації у разі, якщо величина енергії, внесеної у систему УЗ-випромінюваннями перевищує певне порогове її значення, тобто реалізується механізм кавітаційного ініціювання розкладу ароматичних сполук. Вперше виявлено, що високий ступінь очищення стічних вод від ароматичних сполук досягається внаслідок змішування кавітаційно оброблених і вихідних (необроблених) стічних вод. Високу ефективність кавітаційного розкладу бензену підтверджено дослідженнями, виконаними з використанням гідродинамічного струменевого кавітатора. На основі УФ-спектроскопічних досліджень виявлено закономірності кавітаційного окиснення бензену гіпохлоритними стічними водами. На підставі аналізу залежності потенціалу корозії вуглецевої сталі від часу витримки в середовищі встановлено корозійну агресивність досліджуваних водних середовищ щодо матеріалу існуючого на виробництві обладнання та комунікацій. Здійснено апробацію розробленої енергоощадної кавітаційної технології очищення стічних

вод від ароматичних сполуку. Сформульовано технологічні засади процесу кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук, зокрема, визначено технологічні параметри здійснення цього процесу. Виконані узагальнені енергетичні та техніко-економічні розрахунки енергоощадної кавітаційної технології очищення стічних вод від ароматичних сполук.

**Ключові слова:** кавітація, очищення стічних вод, деструкція, ароматичні сполуки, сонохімічний аналіз, водні середовища.

## SUMMARY

Zin O.I. Principles of energy-saving cavitation technology for the wastewater treatment from aromatic compounds. – Manuscript.

Dissertation for a Candidate degree in Technical Sciences in specialty 05.17.21 – technology of water treatment – Lviv Polytechnic National University. Lviv, 2019.

The dissertation presents the results of research aimed at establishing an effective method of treatment of aqueous media from aromatic compounds, especially benzene and toluene. The influence of cavitation processing on the treatment of aqueous media has been investigated. In particular, the influence of the temperature regime and the duration of treatment on the process of cavitation destruction of aromatic compounds in aqueous media has been established. The positive influence of oxygen on the course of the cavitation decomposition of benzene has been revealed. It has been established that in the presence of oxygen, the decomposition of benzene continues after the cavitation excitation has ceased if the amount of energy introduced into the system by ultrasound exceeds a certain threshold value, that is, the mechanism of cavitation initiation of the aromatic compounds decomposition is realized. It was first discovered that a high degree of treatment of wastewater from aromatic compounds is achieved by mixing cavitation treated and raw (untreated) wastewaters. The high efficiency of the cavitation decomposition of benzene has been confirmed by studies carried out using a hydrodynamic jet cavitator. On the basis of UV-spectroscopic studies, regularities of cavitation oxidation of benzene with hypochlorite waste waters were revealed. On the basis of the analysis of the dependence of the potential of carbon steel corrosion on the time of exposure in the environment, corrosion aggressiveness of the investigated aqueous media is established in relation to the material existing on the equipment and communications production. The approbation of the developed energy-saving cavitation technology for the treatment of wastewater from the aromatic compound has been carried out. The technological principles of the process of cavitation wastewater

treatment of aromatic compounds are formulated, in particular, the technological parameters of this process are determined. The generalized energy and techno-economic calculations of energy-saving cavitation technology of wastewater treatment from aromatic compounds have been fulfilled.

**Key words:** cavitation, wastewater treatment, destruction, aromatic compounds, sonochemical analysis, aqueous media.

### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Znak Z. Effect of cavitation on disposal of liquid wastes from olefins production [Текст] / Znak Z., Zin O. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. – №841. – с. 296-301.
2. Знак З.О. Корозійна агресивність рідких відходів хлорного та олефінового виробництв [Текст] / Знак З.О, Зінь О.І. // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. Спецвипуск журналу “Фізико-хімічна механіка матеріалів”. – 2016. – №11. – с. 359-361.
3. Znak Z. Cavitation decomposition of benzene under acoustic radiation of ultrasonic range [Текст] / Zin O., Sukhatskiy Yu., Znak Z., Lysenko A. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. – №868. – с. 273-278.
4. Znak Z.O. Reduction of the corrosiveness of liquid wastes of the production of chlorine and caustic soda [Текст] / Znak Z.O., Zin O.I. // Material Science. – 2017. – №53 (1). – С.123-128.
5. Znak Z., Zin O. (2017). Investigation of disposal of liquid wastes from olefin production by sodium hypochlorite solutions. Chemistry & Chemical Technology, 11(4), 517-522.
6. Znak Z.O., Sukhatskiy Yu.V., Zin O.I., Khomyak S.V., Mnykh R.V., Lysenko A.V.. (2018). The decomposition of the benzene in cavitation fields. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii (Issues of Chemistry and Chemical Technology), 1(116), 72-77.

## ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ В ЗБІРНИКАХ МАТЕРІАЛІВ КОНФЕРЕНЦІЙ

1. Гнатишин Н.М., Знак З.О., Зінь О.І. (2013). Використання гіпохлоритних стічних вод в технології знешкодження стоків олефінового заводу ВАТ “Карпатнафтохім”. Збірка тез доповідей XII Міжнародної науково-практичної конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання», Львів, 117-118.

2. Гнатишин Н.М., Знак З.О., Срібний В.М., Зінь О.І. (2014). Дослідження процесу окиснення органічних сполук у стічних водах олефінового заводу ВАТ “Карпатнафтохім” розчинами натрію гіпохлориту. Збірка тез доповідей XIII Міжнародної науково-практичної конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання», Львів, 58-60.

3. Знак З.О., Зінь О.І., Гнатишин Н.М., Сушинська С.М. (2015). Застосування деструктивних фізико-хімічних методів для кондиціонування природних і стічних вод. Збірка тез доповідей VII Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження», Дніпропетровськ, 144.

4. Зінь О.І., Знак З.О. (2015). Інтенсифікація процесу взаємного знешкодження олефінових та гіпохлоритних стічних вод. Збірка тез доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», Дніпропетровськ, 46-47, (Т. II).

5. Знак З.О., Зінь О.І., Хом'як С.В. (2015). Дослідження процесу очищення водних середовищ від бензолу у кавітаційних полях. Збірка тез доповідей II Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин (APCTOS2)», Львів, 108, (1 електрон. опт. диск (CD-ROM)).

6. Знак З.О., Гнатишин Н.М., Оленич Р.Р., Зінь О.І. (2015). Кавітаційна технологія знешкодження концентрованих розчинів гіпохлоритів стічними водами олефінового виробництва. Збірка тез доповідей XIV Міжнародної науково-практичної конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання», Львів, 64-66.

7. Зінь О.І., Знак З.О. (2015). Інтенсифікація процесу взаємної нейтралізації олефінових та гіпохлоритних стічних вод. Збірка тез доповідей Всеукраїнської студентської наукової конференції з міжнародною участю “Наукова Україна”, Дніпропетровськ, 318.

8. Зінь О.І. (2015). Очищення стічних вод олефінового заводу від бензолу кавітаційним методом. Збірка тез доповідей 73-ї студентської науково-технічної конференції, Львів, 286-288.

9. Знак З.О., Зінь О.І. (2016). Корозійна агресивність промислових стоків хлорного та олефінового виробництв. Збірка тез доповідей VII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості», Одеса, 73-77.

10. Zin O., Znak Z. (2016). Ultrasonic intensification of mutual neutralization of organic and inorganic wastewaters. Abstract Book of 15th Meeting of the European Society of Sonochemistry, Turkey, Istanbul, 136.

11. Знак З.О., Сухацький Ю.В., Зінь О.І. (2017). Кавітаційний розклад бензолу під дією акустичних випромінювань ультразвукового діапазону. Збірка тез доповідей міжнародної науково-практичної Інтернет-конференції “Проблеми і перспективи сучасної аграрної науки”, Миколаїв, 62.

12. Знак З.О., Сухацький Ю.В., Зінь О.І., Мних Р.В., Лисенко А.С. (2017). Дослідження процесу утворення сполук окисного характеру під час кавітаційного очищення стічних вод. Збірка тез доповідей XVI міжнародної науково-практичної



конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання», Львів, 85-89.

13. Знак З., Сухацький Ю., Мних Р., Зінь О. ( 2017). Гнучка та енергоощадна технологія кавітаційно-флотаційного розділення водних гетерогенних середовищ. Збірка тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції “Chemical Technology and Engineering” (“Хімічна технологія та інженерія”), Львів, 88-89.

14. Znak Z., Sukhatskiy Yu., Zin O., Mnykh R. (2016). Approbation of cavitation and flotation separation technology of heterogeneous liquid phase environments. Abstract Book of International youth science forum “Litteris et artibus”, Lviv, 424-425.

15. Zin O.I., Sukhatskiy Y.V., Znak Z.O. (2018). Cavitation decomposition of benzene by ultrasonic radiation. Abstract Book of 20. Frühjahrssymposium JungChemikerForum, Germany, Konstanz, 250.

16. Znak Z., Sukhatskii Yu., Zin O., Mnykh R., Khomiak S., Hrabarovska A. (2017). Peculiarities of benzene decomposition in cavitation fields. Abstract Book of 7th International youth science forum “Litteris et artibus”, Lviv, 26-27.

17. Знак З.О., Сухацький Ю.В., Мних Р.В., Зінь О.І. (2017). Метод ідентифікації флотаційно-коагуляційних процесів, зумовлених розвитком кавітаційних полів. Збірка тез доповідей XVI Міжнародної науково-технічної конференції “Фізичні процеси та поля технічних і біологічних об’єктів”, Кременчук, 15-17.

18. Знак З.О., Сухацький Ю.В., Мних Р.В., Зінь О.І. (2017). Використання гідродинамічної кавітації для генерування теплоти. Збірка тез доповідей дев’ятої міжнародної науково-практичної конференції «Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні», Львів, 216-218.

19. Сухацький Ю.В., Зінь О.І., Мних Р.В. (2018). Безпечна і гнучка технологія кавітаційного очищення водних середовищ. Збірка тез доповідей XVI Міжнародної науково-методичної конференції БЖДЛ-2018 «Безпека життя і діяльності людини – освіта, наука, практика», Львів, 177-178.

20. Мних Р.В., Знак З.О., Сухацький Ю.В., Зінь О.І. (2018). Гідродинамічний кавітатор струменевого типу у технологіях очищення стічних вод. Збірка тез доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водо підготовки», Київ, 154-155.

## ЗМІСТ

ВСТУП	15
РОЗДІЛ 1	
ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ.....	22
1.1. Загальна характеристика стічних вод.....	22
1.2. Генезис стічних вод, що містять ароматичні сполуки.....	23
1.3. Вимоги до якості води .....	27
1.4. Критичний аналіз існуючих методів очищення стічних вод від органічних сполук (в тому числі ароматичних сполук).....	28
1.4.1. Методи очищення органовмісних стічних вод.....	28
1.4.2. Регенеративні методи очищення стічних вод від органічних речовин.....	28
1.4.3. Електрохімічні методи очищення промислових стічних вод.....	31
1.4.4. Методи очищення, що ґрунтуються на фазовому розподілі компонентів.....	32
1.4.5. Мембранні методи.....	32
1.4.6. Деструктивні методи очищення промислових стічних вод від органічних домішок.....	33
1.5. Основні типи генераторів кавітаційного поля.....	37
Висновки до розділу.....	38
РОЗДІЛ 2	
ОПИС УСТАНОВОК, МЕТОДИК ВИКОНАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА АНАЛІЗІВ.....	40
2.1. Характеристика вихідних реагентів та матеріалів .....	40
2.2. Опис лабораторної установки та методик досліджень	

кавітаційного знешкодження ароматичних сполук.....	41
2.2.1. Опис лабораторної установки та методики досліджень кавітаційного розкладу ароматичних сполук під впливом акустичних випромінювань ультразвукового діапазону.....	41
2.2.2. Опис лабораторної установки та методики досліджень кавітаційного розкладу ароматичних сполук у гідродинамічному струменевому кавітаторі.....	43
2.2.3. Опис лабораторної установки та методики дослідження корозійної активності стічних вод ВАТ «КАРПАТНАФТОХІМ»	45
2.3. Опис методик аналізів.....	46
2.3.1. Методика спектрофотометричного визначення концентрацій бензену, толуену та натрію гіпохлориту .....	46
2.3.2. Визначення величини хімічного споживання кисню .....	47
2.3.3. Визначення вмісту натрію гіпохлориту.....	47
2.3.4. Методика виконання сонохімічного аналізу .....	47
2.3.5. Методики оброблення результатів досліджень.....	48
<b>РОЗДІЛ 3</b>	
<b>ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗКЛАДУ БЕНЗЕНУ ТА ЙОГО ГОМОЛОГІВ У КАВІТАЦІЙНИХ ПОЛЯХ.....</b>	<b>49</b>
3.1. Дослідження розкладу бензену у кавітаційних полях в адіабатичних умовах .....	50
3.2. Дослідження впливу кисню на перебіг кавітаційного розкладу бензену .....	53
3.3. Дослідження розкладу бензену за різної тривалості збудження кавітації.....	55
3.4. Дослідження розкладу бензену за різної потужності УЗ-	

випромінювача .....	58
3.5. Дослідження кавітаційного розкладу бензену в ізотермічних умовах .....	64
3.6. Дослідження кавітаційного розкладу бензену за періодичного збудження кавітації.....	75
3.7. Дослідження розкладу бензену внаслідок змішування кавітаційно обробленого та вихідного розчинів.....	78
3.8. Дослідження розкладу бензену у гідродинамічному струменевому кавітаторі.....	84
3.9. Дослідження розкладу толуену у кавітаційних полях в адіабатичних умовах.....	89
3.10. Дослідження кавітаційного розкладу толуену в ізотермічних умовах.....	95
3.11. Ймовірний механізм кавітаційного розкладу сполук аренового ряду.....	99
Висновки до розділу.....	103
<b>РОЗДІЛ 4</b>	
<b>ДОСЛІДЖЕННЯ ОКИСНЕННЯ БЕНЗЕНУ РОЗЧИНАМИ НАТРІЮ ГІПОХЛОРИТУ У КАВІТАЦІЙНИХ ПОЛЯХ .....</b>	<b>105</b>
4.1. Дослідження впливу відношення бензену та натрію гіпохлориту на кавітаційний розклад бензену.....	106
<b>РОЗДІЛ 5</b>	
<b>ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ОЛЕФІНОВОГО ВИРОБНИЦТВА ВІД БЕНЗЕНУ ТА УЗАГАЛЬНЕНИЙ ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК ...</b>	<b>119</b>
5.1. Технологічна схема кавітаційного очищення стічних вод	

олефінового виробництва з фракційним рециклом .....	120
5.2. Технологічна схема очищення стічних вод олефінового виробництва з застосуванням каскаду кавітаторів.....	123
5.3. Технологічна схема очищення стічних вод олефінового виробництва з використанням стічних вод виробництва каустичної соди та хлору .....	126
5.4. Дослідження корозійної активності органоаміних і гіпохлоритних стічних вод .....	129
5.5. Узагальнений техніко-економічний аналіз технологічного процесу кавітаційного знешкодження рідких відходів олефінового заводу .....	136
Висновки до розділу .....	138
6. ВИСНОВКИ.....	140
7. ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ.....	142

## ВСТУП

**Актуальність теми дослідження.** Стічні води і рідкофазні відходи, які утворюються на підприємствах хімічної, нафто- і коксохімічної промисловості, як правило, забруднені компонентами реакційних середовищ. Склад таких вод і відходів визначається фізико-хімічною сутністю технологічних процесів, в яких вони утворюються. Наявність у стічних водах сполук ароматичного ряду, які зазвичай погано піддаються біодеградації, зумовлює низьку ефективність традиційного біологічного очищення стічних вод. Скидання у природні водойми недостатньо очищених стічних вод призводить до накопичення шкідливих органічних сполук, що негативно впливає на природні екосистеми, зумовлює необхідність здійснення складніших технологічних процесів очищення вод для їх використання як господарсько-побутових та у різноманітних виробництвах.

Аналіз джерел інформації та пошукові дослідження, виконані нами, дають підстави вважати, що значний практичний інтерес для очищення стічних вод від ароматичних сполук становить застосування кавітаційних методів. Вони дають змогу вносити в середовище, яке очищують, енергію у так званому концентрованому вигляді, тобто передбачають внесення значних кількостей енергії у локальні області цього середовища. Внаслідок збудження кавітації та перебігу супутніх їй явищ цього відбуваються зміни фізико-хімічних властивостей компонентів рідиннофазного середовища та, як наслідок, їхні хімічні перетворення.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету “Львівська політехніка” “Дослідження процесів комплексного перероблення сірчаної та калійної сировини, відходів

кольорових і рідкісних металів з розробленням екологічно чистих, ресурсощадних технологій мінеральних добрив, солей, спеціальних видів сірки, металів та їх сполук, металевих порошків та інших продуктів”, яку виконували відповідно до тематик науково-дослідних робіт “Інтенсифікація процесів водопідготовки фізико-хімічними методами” (номер державної реєстрації 0107U005041), “Технології очищення висококонцентрованих органічних стічних вод” (номер державної реєстрації 0114U001698), «Розроблення гідродинамічного кавітатора для інтенсифікації хіміко-технологічних процесів» (номер Державної реєстрації 0117U001851), в яких дисертант була виконавцем окремих етапів.

**Мета і завдання дослідження.** Мета дисертаційної роботи полягала у розробленні теоретичних засад і технології ефективного та енергоощадного методу очищення стічних вод від ароматичних сполук.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання:

- обґрунтувати вибір методу кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук;
- вивчити закономірності розкладу бензену у кавітаційних полях при адіабатичних та ізотермічних умовах;
- дослідити вплив тривалості оброблення стічних вод на ефективність їх очищення;
- встановити принципову можливість ініціювання реакції розкладу ароматичних сполук після змішування кавітаційно оброблених і необроблених стічних вод;
- дослідити закономірності розкладу толуену в кавітаційних полях;
- дослідити принципову можливість ініціювання реакції розкладу бензену з використанням гіпохлоритних стічних вод;
- здійснити апробацію визначених раціональних умов здійснення процесу кавітаційного очищення на органічних стічних водах;



- розробити технологічну схему процесу кавітаційного очищення органовмісних стічних вод від ароматичних сполук;
- виконати матеріальні, енергетичні та узагальнені техніко-економічні розрахунки розробленого технологічного процесу.

*Об'єкт дослідження* – процес кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук

*Предмет дослідження* – фізико-хімічні закономірності процесів, що відбуваються під час кавітаційного оброблення водного середовища, яке містить ароматичні сполуки, зокрема, бензен і толуен, їх вплив на ефективність очищення органовмісних стічних вод.

**Методи дослідження.** Дослідження зміни хімічного складу (вміст ароматичних сполук) та фізико-хімічних параметрів (окисно-відновного потенціалу та значення рН) реакційного середовища проводили методами UV/VIS-спектроскопії, потенціометрії та об'ємного аналізу. Перебіг кавітаційних процесів аналізували сонохімічним методом, аналізуючи осцилограми, спектри частот та інтенсивності акустичних сигналів реакційного середовища. Кінетичні характеристики розкладу ароматичних сполук у кавітаційних полях (порядок реакції та константу швидкості) визначали методом графічного диференціювання. Корозійну активність органовмісних і гіпохлоритних стічних вод, які використовували у дослідженнях, вивчали методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS).

**Наукова новизна одержаних результатів.** До найважливіших результатів дисертаційної роботи, що мають наукову новизну, належать такі:

- вперше встановлено, що окиснення бензену та толуену у водно-органічному середовищі за присутності кисню відбувається внаслідок кавітаційного ініціювання процесу; порогове значення внесеної у систему енергії, достатньої для самовільного продовження процесу, дорівнює близько 60 кДж/дм<sup>3</sup>;

– вперше виявлено вплив температури на процес кавітаційного окиснення бензену та толуену; мінімальна швидкість процесу спостерігається за температури 313 К, за якої константа швидкості менша, ніж за температур 303 і 323 К: у 24 і 28 разів для бензену та 2 і 6 раз для толуену, відповідно;

– вперше виявлено можливість здійснення ефективного очищення стічних вод від ароматичних сполук у разі змішування потоків кавітаційно оброблених впродовж 10...15 хв. і вихідних (необроблених) стічних вод за їх об'ємного співвідношення (1...10):(99...90), що зумовлено перебігом процесів окиснення за радикальним механізмом;

– встановлено, що попереднє насичення водно-органічного середовища повітрям у кількості 2% об. дає змогу збільшити ступінь окиснення бензену в гідродинамічному кавітаторі, що підтверджує роль кисню в перебігу кавітації та окисненні ароматичних сполук за радикальним механізмом;

– сформульовано технологічні засади процесу кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук, зокрема, визначено технологічні параметри здійснення цього процесу.

**Практичне значення одержаних результатів** полягає у розробленні гнучкої, ефективної та енергоощадної технології кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук; обґрунтовано технологічні параметри процесів кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук, а саме: температурного режиму, тривалості кавітаційного оброблення органовмісних стічних вод, гідродинамічного режиму, раціонального об'ємного співвідношення кавітаційно оброблених і необроблених стічних вод, за якого досягається необхідний ступінь очищення. Розроблено технологічні схеми кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук з врахуванням всіх можливих варіантів кавітаційного оброблення, як безреагентного, так і з використанням як реагенту відходів суміжного виробництва. Виконані узагальнені матеріально-

енергетичні та техніко-економічні розрахунки свідчать про високу ефективність, керованість та економічну доцільність запропонованого процесу кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук, зокрема, для очищення стічних вод олефінового заводу ТОВ «Карпатнафтохім» від ароматичних сполук.

Практичне значення одержаних результатів підтверджується наведеними у додатках актами про виконані на ТОВ Карпатнафтохім» дослідження кавітаційного очищення промислових стічних вод та впровадження результатів у навчальний процес на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин Національного університету «Львівська політехніка».

**Особистий внесок здобувача** полягає у самостійному проведенні аналізу наукової та патентної інформації, розробленні та апробації методик проведення експериментальних досліджень кавітаційного розкладу ароматичних сполук, зокрема бензену та толуену, обробленні отриманих результатів, виконанні експериментальних досліджень на лабораторних установках різного масштабу з принципово різним способом збудження кавітації, а також проведенні досліджень у промислових умовах. Формулювання теми, мети, постановка завдань дисертації, обговорення результатів досліджень, їх інтерпретація та узагальнення, формулювання висновків та написання статей здійснювалось разом із науковим керівником, д.т.н., проф. Знаком З.О. Внесок співавторів публікацій полягає в обговоренні результатів досліджень та їх узагальненні.

Особистий внесок здобувача в наукові роботи:

- підбір і критичний аналіз джерел інформації, виконання попередніх пошукових експериментів та виборі й обґрунтуванні напрямку подальших досліджень [1-7, 10];
- результати дослідження закономірностей розкладу ароматичних сполук у кавітаційних полях за різних умов [8, 9, 11-14, 21, 22] та розроблення конструкції гідродинамічного кавітатора [28];

- результати дослідження впливу кисню на ефективність очищення стічних вод від ароматичних сполук [19, 25, 26];
- результати дослідження ефективності розкладу бензену внаслідок змішування кавітаційно оброблених стічних вод олефінового виробництва і необроблених (вихідних) стічних вод [20, 26, 27];
- результати дослідження й розроблення ймовірного механізму кавітаційного розкладу ароматичних сполук [15-19, 27];
- результати дослідження впливу гіпохлоритних розчинів на ефективність кавітаційного очищенням стічних вод від ароматичних сполук [24, 27];
- результати дослідження корозійної агресивності досліджуваних водних середовищ (стічних вод, що містять ароматичні сполуки, гіпохлоритні стічні води) стосовно матеріалу типового обладнання та комунікацій [23, 27].

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертації представлялись та обговорювались на 20 науково-технічних конференціях: XII, XIII Міжнародних науково-практичних конференціях «Проблеми охорони та раціонального використання» (Україна, м. Львів, 2013-2014 р.); VII Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (Україна, м. Дніпропетровськ, 2015 р.); VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Україна, м. Дніпропетровськ, 2015 р.); II Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин (APCTOS2)» (Україна, м. Львів, 2015 р.); XII, XIII, XIV, XVI Міжнародних науково-практичних конференціях “Ресурси природних вод Карпатського регіону” (Україна, м. Львів, 2013, 2014, 2015, 2017 р.); Всеукраїнська студентська наукова конференція з міжнародною участю “Наукова Україна” (Україна, м. Дніпропетровськ, 2015 р.); 73 студентській науково-технічній конференції (Україна, м. Львів, 2015 р.); Всеукраїнська науково-

практична конференція молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості» (Україна, м. Одеса, 2016 р.); XV засіданні Європейського товариства сонохімії (Туреччина, м. Стамбул, 2016 р.); VI, VII Міжнародному молодіжному фестивалі науки «Litteris et Artibus» (Україна, м. Львів, 2016-2017р.); Міжнародній науково-практичній Інтернет-конференції “Проблеми і перспективи сучасної аграрної науки” (Україна, м. Миколаїв, 2017 р.); Міжнародній науково-практичній конференції “Хімічна технологія та інженерія” (Україна, м. Львів, 2017 р.); XVI Міжнародній науково-технічній конференції “Фізичні процеси та поля технічних і біологічних об’єктів” (Україна, м. Кременчук, 2017 р.); IX міжнародній науково-практичній конференції «Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні» (Україна, м. Львів, 2017 р.); XVI Міжнародній науково-методичній конференції «Безпека життя і діяльності людини – освіта, наука і практика» (Україна, м. Львів, 2018 р.); II Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водо підготовки» (Україна, м. Київ, 2018 р.); Весняний симпозіум JCF 2018 (Німеччина, м. Констанц, 2018 р.).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 28 наукових праць, у тому числі 6 статей у наукових фахових виданнях (з них 3 статті у виданнях України, які включені до наукометричних баз Scopus та Web of Science), 2 патенти України на корисну модель та 20 тез доповідей на Всеукраїнських та міжнародних конференціях.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація складається зі вступу, 5-ти розділів, висновків, списку джерел інформації (154 найменувань) та додатків. Повний обсяг дисертації становить 152 сторінок, з яких на основний текст припадає 120 сторінки. Робота містить 56 рисунків і 5 таблиць.

## **РОЗДІЛ 1**

### **ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ**

#### **1.1. Загальна характеристика стічних вод**

З розвитком промисловості все частіше постає питання про очищення промислових стічних вод та утилізації відходів. Промислові стічні води, як правило, забруднені компонентами реакційних середовищ, а їх склад залежить від галузі промисловості, в якій вони утворюються. Забруднення природних вод відбувається внаслідок надходження у водойми зі стічними водами шкідливих домішок неорганічної (кислоти, мінеральні солі, луги тощо) й органічної (нафта й нафтопродукти, поверхнево-активні речовини, мийні засоби, пестициди тощо) природи [29-31]. Крім того, стічні води, що містять розчинні органічні речовини (зокрема, ароматичні) або суспензії органічного походження, сприяють зниженню вмісту кисню у природних водоймах, спричиняючи дефіцит кисню та евтрофікацію. Органічні суспензії замулюють водойми і затримують або повністю припиняють життєдіяльність мікроорганізмів, що беруть участь у самоочищенні [32, 33].

Кількість хімічних забруднювачів води постійно зростає і досягає зараз близько тисячі різновидів. Шкідлива дія багатьох з них має пролонгований вплив, тобто їхня дія виявляється в наступних поколіннях живих істот і полягає в появі шкідливих мутацій, генетичних розладах тощо. Крім хімічного відбувається ще і фізичне забруднення води, пов'язане із зміною її органолептичних властивостей [34-36].

Промислові стічні води без попереднього очищення негативно впливають на очисні споруди, які втрачають свою ефективність щодо

біологічного очищення вод. Тому виникає потреба попередньої обробки стічних вод. Проблема загострюється і через те, що в існуючих технологіях водопідготовки широко застосовують хлору, що призводить до утворення в воді значної кількості високо токсичних хлорорганічних сполук, які мають кумулятивну і канцерогенну дію. Зараз одним з найперспективніших є очищення стічних вод з допомогою натрію гіпохлориту [35-38].

Однак застосування реагентних методів не забезпечує, як правило, належного очищення стічних вод і супроводжується утворенням побічних продуктів. У зв'язку з цим виникає потреба в застосовуванні специфічних методів очищення стічних вод, які б дали змогу не тільки ефективно очищувати стічні води, але й відрізнялись високими технологічністю та низькими енерговитратами. Одним з основних напрямків науково-технічного прогресу, зокрема стосовно очищення стічних вод, є створення маловідходних і безвідходних технологічних процесів [35, 36].

## **1.2. Генезис стічних вод, що містять ароматичні сполуки**

Стічні води, що містять сполуки ароматичного ряду, утворюються у технології олефінів, зокрема, на ТОВ «Карпатнафтохім». Олефіни отримують піролізом вуглеводневої сировини. На ТОВ «Карпатнафтохім» реалізована технологія, що базується на піролізі рідкофазних нафтопродуктів – бензинових фракцій або дизельного палива [39]. Хімічні реакції, що відбуваються під час термічного розкладу вуглеводневої сировини, діляться на дві стадії. На першій стадії відбуваються первинні реакції розщеплення (крекінгу) молекул парафінових і нафтових вуглеводнів з утворенням парафінів та олефінів з меншою молекулярною масою, ніж у вихідних вуглеводнів. До продуктів первинних реакцій належать метан, етилен, етан, пропілен, пропан, водень та інші вуглеводні.

На другій стадії відбуваються вторинні реакції (подальший розклад олефінів, гідрування олефінів з утворенням вторинних парафінів, дегідрування олефінів), зокрема, з утворенням ароматичних сполук. Вони утворюються на пізніх стадіях крекінгу вуглеводнів, коли в зоні реакції зростає концентрація нижчих олефінів. Бензен утворюється внаслідок взаємодії 1,3-бутадієну з етиленом, а толуен утворюється через приєднання до 1,3-бутадієну метального радикалу з подальшою взаємодією продукту з етиленом. Однак через нижчу термічну стійкість, ніж бензен, толуен частково деструктує з утворенням бензену.

Газоподібні продукти піролізу після попереднього охолодження до температури 95...110 С надходять у колону водного промивання, де охолоджуються до температури 38...45 С. При цьому відбувається конденсація технологічної пари і важкої бензинової фракції. Головними компонентами рідких продуктів піролізу є ароматичні сполуки, передусім бензен, та алкени. Промивна вода збирається в кубі колони, де відбувається грубе відділення води від бензину. Надалі бензинова фракція з нерозділеною частиною промивної води надходить для повнішого розділення у гравітаційний сепаратор. Саме під час конденсації важчих вуглеводнів у промивній тарільчастій колоні й відбувається рівноважне насичення промивної води ароматичними та іншими органічними сполуками.

Вміст ароматичних сполук у бензиновій фракції, що утворюється внаслідок конденсації у промивній колоні за масового співвідношення бензен:толуен дорівнює близько 6,5:1 [40].

У разі використання для отримання олефінів газоподібної сировини загальний вихід рідкофазних продуктів є меншим, ніж у разі бензину чи дизпалива, але вони також містять бензен та толуен.

Усереднений склад стічної води олефінового виробництва на ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ» наведено у таблиці 1.1 [41].



Таблиця 1.1 – Склад стічної води технологічного походження олефінового виробництва на ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ»

Найменування показника	Регламентовані значення показників з допустимими відхиленнями
Об'ємна витрата, м <sup>3</sup> /добу	5896
pH	від 6,5 до 8,5
БСК <sub>20</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	не більше 1776
БСК <sub>5</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	не більше 1600
ХСК, мг/дм <sup>3</sup>	не більше 3500
Масова концентрація, мг/дм <sup>3</sup> :	
- завислих речовин	не більше 197
- сухого залишку	не більше 770
- в т. ч. хлорид-іонів	не більше 350
- формальдегіду	не більше 60
- нафтопродуктів	не більше 21
- амінів	не більше 25
- фенолів	не більше 5

Відповідно до чинних нормативних документів [42] щодо вимог до складу та властивостей стічних вод, які скидаються до систем централізованого водовідведення, не повинні: містити речовин, що перешкоджають біологічному очищенню стічних вод, токсичних забруднень; мати температуру вище 40 °С; мати хімічне споживання кисню (далі – ХСК) вище біохімічного споживання кисню за 5 діб (далі – БСК<sub>5</sub>) більше, ніж у 2,5 раз. Температура стічної води після часткової десорбції з неї органічних сполук не перевищує 50 °С. Разом з іншими стічними водами її подають у типові біологічні очисні споруди.

Стічні води нафтохімічних виробництв містять значну кількість органічних домішок (нафта і нафтопродукти, ароматичні вуглеводні, феноли тощо). Вони характеризуються підвищеним хімічним споживанням кисню (ХСК), токсичністю внаслідок наявності ПАР і органічних сполук [43-45]. Зокрема це стосується бензену і толуену як представників гомологічного ряду ароматичних вуглеводнів, що містяться у стічних водах нафтохімічних та хімічних виробництв. Бензен

використовують для одержання барвників та лікарських засобів, синтетичного волокна, фенолу, нітробензену тощо. Найпростішим гомологом бензену є толуен, який використовують для виробництва барвників, вибухових речовин, сахарину тощо. Його розчинність у воді  $1,79 \text{ г/дм}^3$  (за  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [46]. Бензен дуже погано піддається анаеробній біодеградації [47].

Тому перед скиданням таких вод на загальні очисні споруди потрібно їх попереднє очищення на локальних установках [43,48-49]. Скидання цих вод у природні водойми без попереднього очищення є основною причиною забруднення водойм, що призводить до різкого погіршення їх гідрохімічного режиму, а отже, і умов життєдіяльності водних організмів (гідробіонтів). Останнє спричиняє погіршення процесу самоочищення водойм. Погіршення якості води ускладнює її використання і різко підвищує вартість її підготовки для побутових і виробничих потреб. Крім того, зі стічними водами втрачаються цінні речовини, утилізація яких дала б значну економічну вигоду [50].

У зв'язку з тим, що воду все більше залучають у сферу виробництва, необхідне розроблення комплексу організаційних та інженерно-технічних заходів із захисту природних водойм від забруднення і виснаження, використання нових методів очищення стічних вод і застосування заощадливих маловідходних виробництв товарів і продукції [51]. Відповідно до вимог нормативних документів [42] стічні води, які скидають до систем централізованого водовідведення не повинні містити: горючі домішки, здатні утворювати вибухонебезпечні суміші; речовини, які не піддаються біологічній деструкції; мають температуру вище  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ; мають ХСК вище БСК<sub>5</sub> більше ніж у 2,5 рази; мають БСК, яке перевищує вказане в проекті КОС м. Калуш тощо. Для досягнення вказаних вимог необхідне спорудження локальних очисних споруд (ЛОС) на підприємстві. Окрім того, на зазначеному підприємстві здійснюють технологічні процеси, які входять до «Переліку виробничих процесів, під час здійснення яких споживач повинен мати

локальні очисні споруди для попереднього очищення стічних вод перед їх скиданням до системи централізованого водовідведення та очищення стічних вод» [42]; зокрема: п. 1. «Нафтопереробка, хімічний та органічний синтез, фармацевтичне виробництво»; п.11. «Виробничі процеси, під час яких використовуються або утворюються такі речовини: нафтопродукти, ароматичні вуглеводні, летючі органічні сполуки (толуен, бензен тощо)».

Через це виникає потреба очищення промислових стоків у ЛОС ефективними методами, що будуть задовольняти екологічним, економічним вимогам та буде відповідати вимогам до якості технічної води.

### **1.3. Вимоги до якості води**

Необхідний ступінь очищення стічних вод перед їх скиданням у водойми визначають за загальносанітарними, органолептичними і санітарно-токсикологічними показниками шкідливості. До цих показників належать допустима максимальна величина БСК, кількість розчинного кисню, активна реакція середовища рН, температура стічних вод, колір і запах, завислі домішки і допустимий вміст шкідливих речовин у воді водойми.

До загальносанітарних показників шкідливості належать БСК<sub>20</sub>, розчинний кисень, активна реакція середовища рН. До органолептичних показників належать температура водойми, колір, запах тощо. До санітарно-токсикологічних показників належать показники забруднення стічних вод, які можуть бути небезпечними для здоров'я населення. Під час використання в ролі нормативів, встановлених для забруднюючих речовин, гранично допустимих концентрацій тощо враховують «Правила про порядок застосування гранично допустимих концентрацій при сумісному надходженні в водойму кількох шкідливих речовин, що характеризуються однаковими показниками шкідливості» [52].

## **1.4. Критичний аналіз існуючих методів очищення стічних вод від органічних сполук (в тому числі ароматичних сполук)**

### **1.4.1. Методи очищення організовмісних стічних вод**

Для очищення стічних вод промислових підприємств застосовують такі методи:

- механічні (проціджування, відстоювання, центрифугування, фільтрування);
- хімічні методи (нейтралізація, коагуляція, флокуляція);
- фізико-хімічні методи (флотація, сорбція, екстракція, евапорація) ;
- електрохімічні методи (електрокоагуляція, електрофлотація);
- комбіновані методи.

Технологія очищення у значній мірі залежить від складу промислових стічних вод. Очищення від органічних домішок здійснюють регенеративними (екстракція, ректифікація, адсорбція, іонна флотація, іонний обмін) та деструктивними методами (біологічне очищення, адсорбція, рідкофазне та паро-фазне окиснення, озонування, хлорування тощо) [51-57]. Основним фактором під час вибору методу оброблення води є фазовий стан речовини [58].

Вибір методу очищення води, типи і розміри очисних споруд залежать від складу, властивостей і витрати промислових стічних вод, площі території підприємства та інших факторів, а також вимог до якості очищеної води [59].

### **1.4.2. Регенеративні методи очищення стічних вод від органічних речовин**

Перспективним методом очищення стоків від органічних домішок є адсорбція активованим вугіллям з попереднім хлоруванням. Сорбційна установка складається, як правило, з декількох паралельно з'єднаних секцій, у кожену з яких входить кілька послідовно з'єднаних фільтрів. Конструкція вугільних апаратів зазвичай така ж, як і освітлювальних фільтрах з водяною промивкою [60].

На практиці застосовують одно- і багатоступінчасті установки сорбційного

очищення. Останні використовують для видалення з води розчинних органічних речовин, зокрема, хлорпохідних, наприклад, хлораміни. Тому амонійний Нітроген попередньо перед сорбцією окиснюють гіпохлоритом натрію або хлором [61-63].

Сорбційні методи очищення з використанням мікропористих сорбентів забезпечують кінцевий вміст шкідливих речовин в стоках на рівні ГДК. Ефективність адсорбційного очищення досягає 90-99%.

Активовані вугілля, які використовують для очищення природних і стічних вод, повинні бути великопористими, щоб їх поверхня була доступна для складних молекул; мати невелику утримуючу здатність для регенерації адсорбованих компонентів; добре змочуватися і погано стиратися; мати певний гранулометричний склад, а також мати мінімальну каталітичну активність щодо різних реакцій; витримувати відносно велику кількість регенерацій [64-67].

Використання іонітів для очищення стічних вод від органічних домішок можливе лише у разі відсутності в стічній воді катіонів жорсткості і Феруму. Тому перша стадія процесу – іоннообмінне зм'якшення води на Na- або H-катіонітовому фільтрі. Іоннообмінне вилучення аніонів органічних кислот зі стічних вод ефективно за низького вмісту в воді сульфатів і багатовалентних аніонів [68–70]. Для поглинання органічних сполук застосовують сильно кислотні катіоніти, наприклад катіоніт КУ-2 в H-формі. Регенерацію катіоніту здійснюють 5% розчином аміаку в суміші води (20 %) і метилового або етилового спирту (80 %). Після аміачної регенерації катіоніту 10 % хлоридною кислотою переводять в робочу H-форму. Підігрів розчину до 35–40 °C значно прискорює процес регенерації [71, 72].

Стічні води багатьох виробництв містять у невеликих концентраціях леткі органічні сполуки, часто – високотоксичні. Під час продування газів через такі стічні води, пари летких компонентів розчину переходять у газову фазу і видаляються з розчину. Відхідні гази, що містять токсичні пари, нейтралізують

хімічними, каталітичними або адсорбційними методами. Віддувають леткі сполуки з стічних вод повітрям або інертними газами [73]. Видалення летких речовин зі стічних вод без аерації відбувається повільно, ступінь очищення не перевищує 50...60 %. Одним з основних недоліків цього методу є неминуче забруднення атмосфери [73].

Метод екстракції використовують для очищення стічних вод від шкідливих органічних забруднювачів (наприклад, ароматичних, фенолів, органічних кислот). Екстракція ґрунтується на розподіленні суміші речовин на складові частини за допомогою розчинника, в якому вони мають різну розчинність [71, 74]. Цей метод доцільно застосовувати, коли вартість вилученого компонента є вищою за витрати на очищення, або якщо інші методи є непридатними [75, 76].

До переваг процесів екстракції належать дуже висока швидкість процесу, можливість застосування за великих вихідних концентрацій компонента, який вилучають. Обмежує використання цього методу висока вартість екстрагентів [72].

Очищення промислових стічних вод методом флотації є одним з найбільш перспективних методів видалення нерозчинних і разом з ними летких домішок. Внаслідок утворення агломератів домішок з бульбашками тонкодиспергованого у воді повітря вони виносяться до поверхні розчину. Для підвищення ефективності флотаційного очищення передбачають використання біофлокулянтів, коагулянтів або флотореагентів-збирачів [75-80].

Під час флотаційного виділення сланцевих смол вміст ароматики і фенолів у стічній воді знижується у середньому на 40 %. Продуктивність напірних флотаційних установок сягає 1000-2000 м<sup>3</sup>/год. Незначний час перебування стічних вод в апаратах зумовлює незначні експлуатаційні витрати [71, 72].

Поряд з певними перевагами регенеративним методам очищення стічних вод від органічних сполук, зокрема ароматичних, притаманна низка недоліків. Це зумовлено тим, що, по-перше, органічні домішки складаються зі сполук різних

класів. Регенеративні методи здебільшого характеризуються низькою селективністю, тому після регенерації утворюється суміш органічних сполук, перероблення яких потребує організації додаткових технологічних операцій. По-друге, під час здійснення регенеративних методів частина малорозчинних у воді чи летких органічних сполук десорбує, що зумовлює необхідність організації очищення газових викидів. Тому регенеративні методи потребують додаткових витрат на спорудження та експлуатацію ділень розділення органічних сполук або очищення газових викидів.

#### **1.4.3. Електрохімічні методи очищення промислових стічних вод**

Електрохімічні методи дають змогу вилучати зі стічних вод цінні компоненти за відносно простої технологічної схеми очищення без використання хімічних реагентів у періодичному або безперервному режимах [81]. Електрохімічне очищення полягає в частковому або повному розкладанні забруднюючих речовин, зокрема, їх окисненні до  $\text{CO}_2$ . Органічні забруднювачі під час електрохімічного окиснення або безпосередньо окиснюються на аноді або побічно окиснюється анодно утвореними окисниками, такими як  $\text{Cl}_2$  або  $\text{NaClO}$ ,  $\text{O}_3$ , гідроксил-радикали і  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Для прямого анодного окиснення високого значення окисного потенціалу не потрібно. Забрудники спочатку сорбуються на поверхні аноду і потім руйнуються за механізмом електронотранспортних реакцій [82–84].

Встановлено позитивний вплив ультразвуку на електрохімічне оброблення промислових стічних вод [80, 85]. Створення умов для перебігу звукохімічної реакції під час процесу оброблення стоків забезпечує анігіляцію забруднень напряду внаслідок їх термічного розпаду або збільшує вихід гідроксильних радикалів у процесах окислення [86].

Для очищення промислових стічних вод від нафтопродуктів, масел, жирів, полімерів, емульгованих домішок застосовують електрокоагуляційним методом

[86]. Його доцільно використовувати в автономних умовах та на виробництвах невеликої потужності, де утворюються невеликі об'єми стічних вод [71]. Основний недолік цих методів – велика витрата електроенергії.

#### **1.4.4. Методи очищення, що ґрунтуються на фазовому розподілі компонентів**

Багато органічних речовин з водою утворюють сумісно киплячі або азеотропні суміші, температура кипіння яких нижче температури кипіння води, що робить можливим використання методу відгонки азеотропних сумішей для очищення стічних вод за відносно невеликих витрат енергії [73]. Умови застосування азеотропної відгонки: значна різниця температур кипіння азеотропної суміші і води, високий вміст органічного компонента в суміші, що значно перевищує розчинність цього органічного компонента у воді. Як правило, азеотропну відгонку використовують для локального очищення промислових стічних вод, якщо вартість продукту, який відігнали, не є меншою вартості відгонки. Описаний метод випробувано для відгонки зі стічних вод дихлоретану, складних ефірів, фенолів, акрилонітрилу, бутилацетату, діізопропілового ефіру, хлорбензену, аліфатичних і ароматичних амінів [71].

Пароциркуляційний метод отримав розповсюдження для очищення стічних вод коксохімічних заводів, заводів термічного перероблення твердих палив, виробництв синтетичних фенолів [73].

#### **1.4.5. Мембранні методи**

Мембранний метод очищення стічних вод ґрунтується на властивостях пористих тіл пропускати переважно лише одні речовини. Способи мембранного поділу, які використовують у технології очищення води, умовно діляться на діаліз, електродіаліз, мікрофільтрацію, ультрафільтрацію, зворотний осмос.

У технології очищення стічних вод від розчинених і тонкодиспергованих



домішок найчастіше використовують зворотний осмос, ультрафільтрації та електродіалізу. Зворотний осмос застосовують для знесолення води у системах водопідготовки, системах локального оброблення стічних вод за невеликих їх витрат для концентрування і виділення щодо цінних компонентів, а також для очищення природних і стічних вод. В основі цих способів лежить явище осмосу – переходу розчинника у розчин через мембрану під дією прикладеного тиску [72].

#### **1.4.6. Деструктивні методи очищення промислових стічних вод від органічних домішок**

Метод очищення стічних вод активним мулом – поширений метод очищення стічних вод від шкідливих речовин, який реалізують в аеротенках, де очищення стічних вод відбувається за допомогою вільно плаваючого активного мулу – біоценозу мікроорганізмів, головну роль в якому відіграють бактерії. Здатність мулу до пластівцеутворення залежить від виду бактерій, їх віку, складу середовища, температури, рН та інших чинників [71].

У процесі біологічного очищення стічних вод бактерії активного мулу використовують органічні речовини для отримання енергії і синтезу бактеріальної маси власних клітин. Прийнято вважати, що біологічне очищення стічних вод активним мулом відбувається у дві фази. У першій фазі (біосорбції) забруднювачі стічних вод агрегуються та сорбуються активним мулом із більшою швидкістю, ніж їх окиснення. З часом швидкості сорбції і окиснення вирівнюються, вміст сорбованих активним мулом забруднювачів досягає максимальних величин; стічна вода очищується від більшості забруднень. На другій фазі (регенерації) швидкість окиснення перевищує швидкість сорбції, закінчується внутрішньо-клітинне ферментативне окиснення органічних забруднень і відновлення здатності мулу до вилучення й окиснення органічних забруднень стічних вод.

Основним способом збільшення окиснювальної потужності аеротенків є

збільшення концентрації мулу в аеротенку, що потребує забезпечення процесу киснем, та розділення мулової суміші у вторинних відстійниках [87].

У разі очищення стічних вод озоном, який є алотропною модифікацією кисню, і який належить до сильних окисників. Його застосовують у газоподібному вигляді. За температури 0 °C і тиску 0,1 МПа розчинність озону у воді складає 0,68 г/дм<sup>3</sup>. Молекула озону O<sub>3</sub> дуже нестійка й легко дисоціює на атом Оксигену та молекулу кисню. Швидкість дисоціації озону зростає зі збільшенням значення рН, температури й ступеня мінералізації води.

Основними причинами, що стримують і ускладнюють широке застосування озону для очищення стічних вод, є відносно висока його собівартість, яка визначається невисокою якістю озонаторних установок і малим ступенем використання озону (50-70 %) в існуючих конструкціях змішувачів. Вдосконалення процесів очищення стічних вод із застосуванням озону досягається створенням високопродуктивних і економічних генераторів озону, що працюють на підвищених частотах, та інтенсифікація масообміну контактуючих фаз, застосуванням каталізаторів, фотохімічного чи радіохімічного впливу, поєднання озонування з ультрафіолетовим опроміненням тощо [88]. Застосування озону для знезаражування води також пов'язано зі значними витратами електроенергії, необхідної для його одержання [89].

Серед хімічних методів знезараження стічних вод найпоширенішою зараз є технологія хлорування. Широке впровадження цієї технології обумовлено, насамперед, її відносною простотою і невеликими експлуатаційними витратами [85]. Для знезараження стічних вод використовують як газоподібний хлор Cl<sub>2</sub>, так і натрію гіпохлорит NaClO або хлору(IV) оксид ClO<sub>2</sub>. Широке використання газоподібного хлору та натрію гіпохлориту обумовлено їх доступністю і невеликою ціною. Оброблення стічних вод хлором або натрію гіпохлоритом забезпечує високу економічну ефективність процесу. Однак збільшення

забрудненості води органічними сполуками і завислими речовинами істотно послаблює дію хлору та його похідних, що призводить до необхідності значного (у декілька разів) підвищення доз реагенту. Крім того, цей метод вимагає впровадження додаткових заходів безпеки, що призводить до зростання собівартості процесу [88, 90].

Поширеним методом хлорування є очищення стічних вод хлорним вапном за вмісту активного хлору 32-35 % [89].

У наш час очищення стічних вод електролітичним гіпохлоритом натрію застосовують для оброблення невеликих об'ємів стічних вод (до 1000 м<sup>3</sup>/добу) на станціях, віддалених від місць виробництва хлору. Електрохімічний спосіб отримання NaClO ґрунтується на взаємодії хлору з NaOH, які утворюються у бездіафрагмовому електролізері під час електролізу розчину натрію хлориду. Поряд із бактерицидною активністю розчини електролітичного натрію гіпохлориту стійкіші від розчинів інших гіпохлоритів, у тому числі й хлорного вапна. Водні розчини NaClO не містять зависів і не потребують освітлення.

Оброблення біологічно очищених стічних вод можна здійснювати також і методом їх прямого електролізу. Під дією постійного електричного струму із хлоридів, які знаходяться у стічних водах, утворюється активний Хлор [89].

Автори роботи [91] вивчали знешкодження стічних вод за розчинами NaClO із застосуванням ультразвукового випромінювання. Наявність розчинених органічних речовин, а також їх високі концентрації у стічних водах знижують ефективність очистки методом хлорування. Ультразвук покращує диспергування у водних стоках хлорвмісних препаратів, зокрема натрію гіпохлориту, що сприяє пришвидшенню хімічних та біологічних процесів очищення.

Кожен з вище перелічених методів має ряд певних недоліків: потреба у використанні дорогих або дефіцитних хімічних реактивів, висока тривалість процесу, недостатня ефективність, висока енергоємність, низька продуктивність

процесів, вони екологічно небезпечні. Тому існує необхідність інтенсифікації очищення стоків промислових підприємств.

Відомо, що швидкість реакції між гіпохлоритом і органічними стоками займає багато часу. Збільшення швидкості реакції між натрію гіпохлоритом з органічними компонентами можна досягнути традиційним способом – збільшенням температури процесу. Однак з урахуванням значних обсягів стічних вод, як органічних, так і гіпохлоритів, й відповідно великих енерговитрат, необхідних для інтенсифікації процесу, цей спосіб на теперішній час є неприйнятним. Тому одним із способів інтенсифікації, передусім, розкладу гіпохлорит-іонів з виділенням атомарного Оксигену, а відтак і взаємодії натрію гіпохлориту з органічними компонентами, як було показано раніше виконаними дослідженнями, є кавітаційне оброблення реакційного середовища [92].

Великий інтерес викликає яким буде вплив ультразвуку на реакцію між  $\text{NaClO}$  і стічними водами, що містять органічні речовини аренового ряду. У роботі [89] відмічено, що ультразвук покращує диспергування у водних стоках хлорвмісних препаратів, зокрема  $\text{NaClO}$ , що сприяє пришвидшенню хімічних та біологічних процесів очистки.

Кавітаційний метод очищення з застосуванням гідродинамічних кавітацій досліджено авторами [93]. Як окисники використовують хлорне вапно, газоподібний хлор і його сполуки, озон та молекулярний кисень, пероксид гідрогену тощо. Поєднання кавітаційного оброблення та реагентного оброблення сприяє суттєвому прискоренню окисно-відновних реакцій та поліпшенню якості очищеної води. Проведені дослідження використання гідродинамічного кавітаційного оброблення при реагентному очищенні стічних вод від токсичних забруднювачів дають змогу одержати зменшити витрати реагентів, спростити типові технологічні схеми водоочищення [94].

### 1.5. Акустична кавітація як метод очищення стічних вод

Кавітація – явище утворення в рідині порожнин (кавітаційних бульбашок, каверн), заповнених пароповітряною сумішшю, їх пульсацій, росту та сплескування (колапсу) з дуже великими густинами енергії – від  $10^3$  до  $10^{21}$  Вт/м<sup>3</sup> [95-101]. За способом збудження кавітації ці процеси можна умовно розділити на періодичного впливу (акустична кавітація), одноразового впливу (гідродинамічна кавітація, труби Вентурі, лазерна кавітація, механічний (гідравлічний) удар тощо) і змішаний вплив (гідродинамічні сирени і свистки, роторні апарати) [102-105].

Акустична кавітація – процес, який відбувається під впливом періодичного змінного тиску. Частота пульсацій тиску в рідині – від десятків Гц до десятків МГц [106-108]. У кожному частотному діапазоні використовують специфічний перетворювач електричних коливань в акустичні. На низьких частотах (10-5000 Гц) використовують електромагнітні чи механічні перетворювачі. ускладнюється використання резонансних явищ системи випромінювач-рідина, що зумовлює низьку ефективність внесення енергії у рідкофазне середовище [99, 100].

На більш високих ультразвукових частотах використовують п'єзоелектричні випромінювачі. Завдяки малій довжині хвилі в цьому частотному діапазоні можливе фокусування ультразвуку й отримання потужних УЗ-полів [100].

Гідродинамічна і акустична кавітація є важливими методами інтенсифікації гідромеханічних, теплових та масообмінних процесів: очищення і знезараження стічних вод [106-115]; дезінфекції [116-119]; оброблення поверхонь деталей [120, 121]; очищення дифузійних соків та підвищення реакційної здатності суспензій вапняного молока [122, 123]; зниження в'язкості нафти [124] та епоксидних смол [125]; розрихлення пластів вугілля [126]; отримання наноматеріалів – кластерів наноалмазів з розмірами кристалів  $(1...3) \cdot 10^{-8}$  м [126, 127], наночастинок кальциту [128], нових матеріалів графенового і фулеренового типів із водної суспензії карбоновмісних матеріалів [129] тощо.

Загальним для акустичних способів утворення кавітації є її збудження і розвиток в одній, так званій, кавітаційній, області. Отже, вплив на об'єм газорідного середовища здійснюється багаторазово, що приводить до поступових змін його властивостей, які, своєю чергою, призводить до зміни характеру кавітаційного впливу [129-133].

### **Висновки до розділу**

Наведений вище аналіз джерел інформації щодо методів очищення стічних вод, що містять ароматичні сполуки, зокрема бензен і толуен, використанню кавітації як методу інтенсифікації знешкодження органічних, у тому числі й ароматичних сполук, дає змогу сформулювати загальні висновки, визначити мету і завдання дисертаційної роботи, а також засади для її досягнення.

1. Стічні води, які містять органічні сполук, передусім ароматичного ряду спричиняють зміни в природних та штучних водних екосистемах, негативно впливають на здоров'я людей.

2. Для зменшення негативного впливу таких середовищ перед скиданням у каналізаційні мережі їх необхідно очищувати, відповідно до вимог чинних нормативних документів, на локальних очисних спорудах підприємств.

3. Серед різних за фізико-хімічними основами методів очищення стічних вод найбільший практичний інтерес викликають деструктивні окисні, які дають змогу забезпечити мінералізацію органічних домішок, тобто окиснення до  $\text{CO}_2$  і води.

4. Ефективність деструктивних окисних методів істотно зростає у разі введення у реакційну систему дискретно-імпульсної енергії у вигляді акустичних коливань, які спричиняють явище кавітації. Поєднання таких методів відповідає сучасним концепціям. Зважаючи на зазначене вище, предметом дисертаційної роботи є встановлення раціональних або оптимальних технологічних умов здійснення кавітаційно-окисного процесу перетворення ароматичних сполук у

водних середовищах та реалізація відповідного апаратурного оформлення.

Висновки, сформульовані вище, стали підґрунтям для визначення мети дисертації, яка полягає у розробленні теоретичних засад і технології ефективного та енергоощадного методу очищення стічних вод від ароматичних сполук.

Для досягнення мети в роботі необхідно було вирішити такі завдання:

- обґрунтувати вибір методу кавітаційного очищення;
- дослідити закономірності розкладу бензену та толуену у кавітаційних полях в адіабатичних та ізотермічних умовах, зокрема встановити вплив температури на цей процес;
- встановити вплив кисню на перебіг процесу перетворення ароматичних сполук у кавітаційних полях;
- дослідити вплив тривалості кавітаційного оброблення стічних вод на ефективність їх очищення;
- дослідити принципову можливість ініціювання процесу розкладу бензену та толуену при змішуванні кавітаційно оброблених і необроблених, вихідних, стічних вод;
- дослідити принципову можливість ініціювання реакції розкладу бензену з використанням гіпохлоритних стічних вод;
- здійснити апробацію визначених оптимальних умов процесу кавітаційного очищення на органовмісних стічних водах;
- розробити технологічну схему процесу кавітаційного очищення органовмісних стічних вод від ароматичних сполук;
- виконати матеріальні, енергетичні та узагальнені техніко-економічні розрахунки розробленого технологічного процесу.

Нижче викладено та інтерпретовано основні результати, отримані під час виконання дисертаційної роботи.

## Розділ 2

### ОПИС УСТАНОВОК, МЕТОДИК ВИКОНАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА АНАЛІЗІВ

#### 2.1. Характеристика вихідних реагентів та матеріалів

У дослідженнях використовували імітати стічних вод та реальні усереднені за складом стічні води, що утворюються під час технологічного процесу піролізу нафтопродуктів у виробництві олефінів на ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш Івано-Франківської обл.). Стічні виробничі води містять сполуки ароматичного ряду – головню бензен та толуен, а також лінійні насичені (алкани) та ненасичені (алкени) сполуки. Оскільки вимагається очищення таких стічних вод на локальних очисних спорудах, головною метою досліджень, як зазначено у розділі 1, було їх знешкодження кавітаційним методом.

Імітати стічних вод готували шляхом інтенсивного перемішування на магнітній мішалці дистильованої води з 5-ти разовим надлишком (щодо їх розчинності) ароматичної сполуки (бензену або толуену) у воді за заданої температури. Експериментально встановлено, що рівновага у системі «вода–ароматична сполука» досягалась до 20 хв. Так, максимальна розчинність у воді (моль/м<sup>3</sup>) дорівнює: – бензену: 303 К – 8,37; 313 К – 7,26; 323 К – 6,63; толуену: 283 К – 4,02; 293 К – 5,32; 303 К – 6,3. Отриману водно-органічну фазу відділяли від органічної (надлишку ароматичної сполуки) у ділильній лійці. Концентрацію бензену чи толуену у водному середовищі визначали спектрофотометрично.

Стічні води дільниці піролізу нафтопродуктів олефінового заводу ВАТ «Карпатнафтохім» відбирали з лінії їх відведення на очисні споруди.

Загальний вміст органічних сполук у водно-органічних середовищах (імітатах та реальних стічних водах) виражали величиною ХСК.



Дослідження кавітаційного знешкодження стічних вод проводили також із застосуванням розчину  $\text{NaClO}$ , який є відходом виробництва каустичної соди і хлору. Концентрація  $\text{NaClO}$  дорівнювала  $36\ldots 38 \text{ г/дм}^3$ ;  $\text{pH } 11,2\ldots 11,5$ .

Для визначення корозійної агресивності стічних вод олефінового виробництва та виробництва хлору й каустичної соди використовували низьковуглецеву сталь 3 «ДСТУ 2651:2005 Сталь вуглецева звичайної якості».

## **2.2. Опис лабораторних установок та методик дослідження кавітаційного знешкодження ароматичних сполук**

Дослідження кавітаційного знешкодження (розкладу) ароматичних сполук проводили на установках, які відрізняються принципом збудження кавітації та потужністю, а саме, за допомогою ультразвукового випромінювача та гідродинамічного струменевого кавітатора.

### **2.2.1. Опис лабораторної установки та методики досліджень кавітаційного розкладу ароматичних сполук під впливом акустичних випромінювань ультразвукового діапазону**

Дослідження розкладу бензену або толуену під дією акустичних випромінювань ультразвукового (УЗ) діапазону, які породжують кавітаційні явища, здійснювали на установці, наведеній на рис. 2.1.

Установка складалась з таких елементів: реакційної ємності 1 (кювета або колба із штуцерами для електродів 2 для потенціометричних вимірювань); рН-метра-потенціометра рН-643М (3); магнітострикційного УЗ-випромінювача “Ultrasonic Desintegrator UD-20” (4) з блоком живлення 5; ультратермостата UTU-4 6 з виносною ванною для термостатування реакційного середовища 7 (у ній розміщували кювету або колбу 1); магнітної мішалки, на яку встановлювали термостатну ванну 7 з реакційною ємністю 1; системи сонохімічного аналізу, до

складу якої входили гідрофон 9, АЦП 10 та портативний комп'ютер 11. Для потенціометричних вимірювань використовували електродні системи: – електроди для рН-метрії: – вимірювальний (ЭСЛ-43-07) і порівняння (хлоридсрібний ЭВЛ-1); електроди для редокс-потенціометрії – вимірювальний (платиновий ЭВП-1) і порівняння – хлоридсрібний ЭВЛ-1М). Температуру в реакційній ємності 1 визначали ртутним термометром з ціною поділки 0,2 °С (на рис. 2.1 не показано).

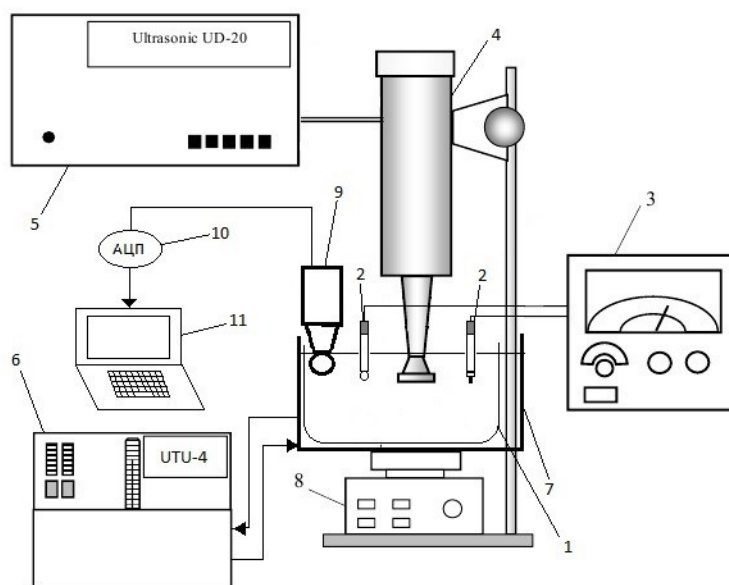


Рис. 2.1. Схема установки для дослідження кавітаційного знешкодження ароматичних сполук:

1 – реакційна колба; 2 – електроди; 3 – рН-метр; 4 – магнітострикційний випромінювач UD-20; 5 – блок живлення; 6 – ультратермостат; 7 – термостатна ванна; 8 – магнітна мішалка; 9 – гідрофон; 10 – аналогово-цифровий перетворювач (АЦП); 11 – портативний комп'ютер

Потужність генератора УЗ-коливань змінювали дискретно у діапазоні 8,0...12,5 Вт (відповідна питома потужність кавітаційного оброблення дорівнювала (кВт/м<sup>3</sup>) 53,3; 61,3; 68; 73,3; 83,3. Частота випромінювання магнітострикційного УЗ-випромінювача була фіксованою – 22 кГц.

Дослідження процесу кавітаційного або кавітаційно-реагентного розкладу

бензену або толуену здійснювали впродовж часу, необхідного для досягнення гранично допустимої концентрації (ГДК) бензену або толуену, у таких режимах:

- стаціонарному (збудження кавітації протягом не менше 30 хв. за сталих частоти УЗ-коливань і питомої потужності УЗ-випромінювача);
- ініціювання процесу (збудження кавітаційного поля впродовж 5...15 хв. з подальшою експозицією реакційного середовища ще не менше 30 хв.);
- періодичному – процес здійснювали у циклічному режимі «збудження кавітації – експозиція – збудження кавітації – експозиція... –».

Дослідження проводили також за різних гідродинамічних умов: у режимі турбулентного перемішування і без перемішування (ламінальний режим).

Впродовж дослідів з реакційної ємності 1 періодично відібрали проби водного середовища для спектрофотометричного визначення концентрації ароматичних сполук, а також величини ХСК. На початкових стадіях процесу (впродовж 30 хв.) проби відбирали кожних 5 хв. Значення ОВП системи фіксували через 1...5 хв.

У разі проведення досліджень з використанням розчину натрію гіпохлориту як окисника певний його об'єм вносили за постійного перемішування до досліджуваного середовища.

### **2.2.2. Опис лабораторної установки та методики досліджень кавітаційного розкладу ароматичних сполук у гідродинамічному струменевому кавітаторі**

Ефективність кавітаційного знешкодження ароматичних сполук, яке було встановлено під дією УЗ-випромінювання, перевіряли на установці з кавітатором гідродинамічного типу (рис. 2.2), потужність якої була значно більшою ніж УЗ-випромінювача – 1,1 кВт. Головним елементом цієї установки (рис. 2.2) був гідродинамічний струменевий кавітатор оригінальної конструкції [134].

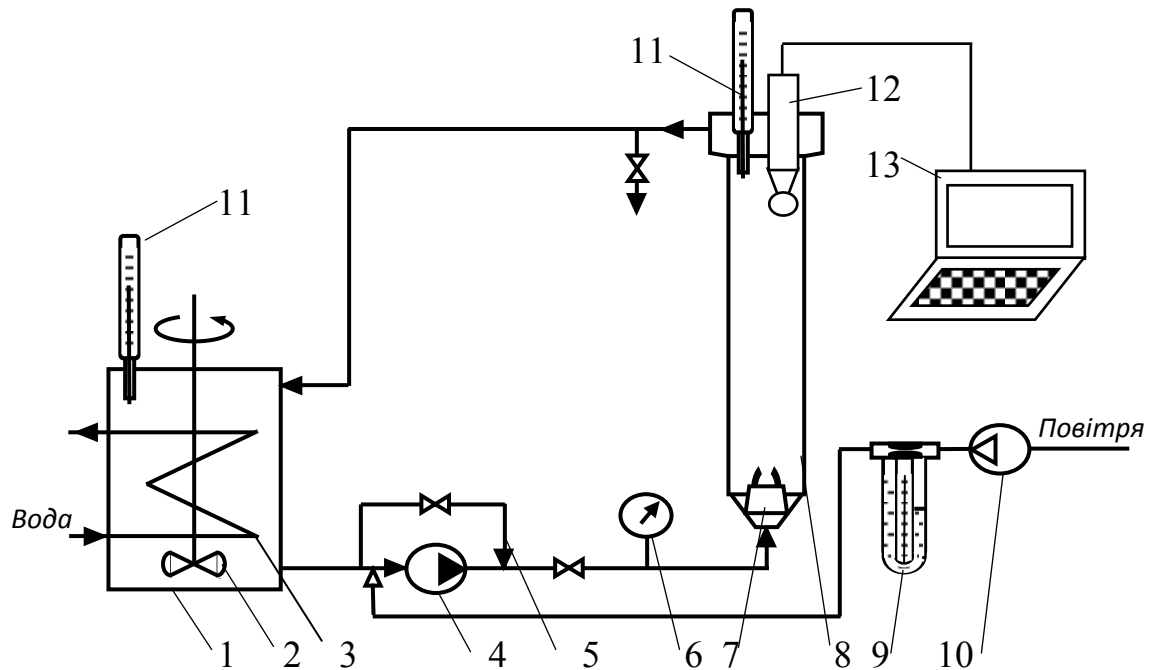


Рис. 2.2. Схема установки зі струменевим кавітатором гідродинамічного типу:

- 1 – циркуляційна ємність; 2 – мішалка; 3 – контур охолодження; 4 – насос;  
 5 – байпас; 6 – манометр; 7 – робочий орган (кавітувальний елемент);  
 8 – корпус кавітатора; 9 – манометр; 10 – компресор; 11 – контрольний  
 термометр; 12 – гідрофон; 13 – ПК

Він складався з циліндричного вертикального корпусу 8 діаметром 120 мм і об'ємом 8 дм<sup>3</sup>, виконаного з прозорого поліметилметакрилату, що необхідно для візуальних спостережень та фотофіксації явища кавітації. У нижню частину кавітатора вмонтовано кавітувальний елемент 7, виконаний як система сопел, розташованих під кутом близько 110°. Імітат стічної води, що містив бензен, відцентровим насосом 4 із циркуляційної ємності 1 подавали у гідродинамічний кавітатор. Тиск на вході у кавітатор, а відповідно і кількість енергії, яка вносилась у зону кавітації, регулювали байпасом 5 із системою кранів, встановлених на головній та байпасній 5 лініях. Для усереднення складу водної фази циркуляційна ємність 1 оснащена лопатевою мішалкою 2. Ізотермічність процесу забезпечували контуром охолодження 3, розміщеним у ємності 1.

Для інтенсифікації збудження кавітації у водне середовище перед відцентровим насосом 4 компресором 10 через реометр 9 із заданою витратою (1...3 % об.) вводили повітря. За такого введення повітря інтенсивність розчинення компонентів повітря, передусім кисню, є найвищою.

Для оцінювання кавітаційних процесів, які відбуваються у кавітаторі 8, використовували систему сонохімічного аналізу, до складу якої входили гідрофон 12. комутований через АЦП з портативним комп'ютером 13.

Імітат стічної води, що містив бензен і який піддавали кавітаційному обробленню, готували у ємності 1. Для цього у неї заливали відміряний об'єм води і вмикали насос 4; системою кранів витрату рідини регулювали так, щоб тиск на вході у кавітатор не перевищував 0,2 МПа, за якого кавітація не збуджується. Після цього у нижню частину циркуляційної ємності 1 вводили об'єм бензену, який відповідав його максимальній розчинності у воді за кімнатної температури. Циркуляцію водно-органічного середовища за одночасного перемішування у циркуляційній ємності 1 проводили, поки у середовищі не досягалась стала концентрація бензену, яку періодично визначали спектрофотометрично. Після досягнення сталої концентрації бензену встановлювали заданий тиск рідини на вході у кавітатор. Повітря із заданою витратою у водне середовище подавали через штуцер, розташований перед насосом 4

Періодично з циркуляційної ємності відбирали проби водно-органічного середовища для його аналізу на вміст бензену.

### **2.2.3. Опис лабораторної установки та методика дослідження корозійної активності стічних вод ВАТ «КАРПАТНАФТОХІМ»**

Корозійну активність органовмісних і гіпохлоритних стічних вод, які утворюються під час виробництва олефінів, а також хлору й каустичної соли на ВАТ «КАРПАТНАФТОХІМ» вивчали за корозійною тривкістю маловуглецевої

сталі Ст 3 методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS). Дослідження проводили на лабораторній установці, яка складалась з електрохімічної комірки з штуцерами, в яких кріпились досліджуваний зразок зі Ст 3, насичений електрод порівняння Ag/AgCl та платиновий допоміжний електрод, та потенціостату Gill AC (ACM Instruments). Імпедансні спектри сталених зразків знімали за потенціалу вільної корозії. Частоту прикладеного струму змінювали у межах від 1 kHz до 0,1 Hz; амплітуда сигналу становила 30 mV; площа робочої поверхні сталених зразків дорівнювала 1,0 см<sup>2</sup>. Корозивними середовищами слугували водні розчини гексану, який розглядали як імітат олефінових стоків, (10 мг/дм<sup>3</sup>) та NaClO (40 мг/дм<sup>3</sup>). Його отримували внаслідок інтенсивного перемішування води з надлишком гексану («ч») з подальшим розділенням водної та органічної фаз. Розчин NaClO із заданою концентрацією отримували розведенням водою товарного продукту (ТУУ 6-05761620.022-2000). Контрольним корозивним середовищем служила водопровідна вода. Тривалість експозиції зразків сталі у вказаних середовищах – 3 год.

## **2.3. Опис методик аналізів**

### **2.3.1. Методика спектрофотометричного визначення концентрацій бензену, толуену та натрію гіпохлориту**

Визначення концентрації сполук ароматичного ряду (бензену та толуену) та натрію гіпохлориту у водних середовищах (імітатах, реальних виробничих стічних водах та реакційних середовищах впродовж дослідження) проводили методом UV/Viz-спектроскопії на двопробеновому спектрофотометрі SPECORD M40 (UV-VIS) Carl Zeiss JENA з використанням кварцових кювет товщиною 10 мм у діапазоні довжин хвиль 200...900 нм (середовище порівняння – дистильована вода). Попередньо будували градувальник графік залежності оптичної густини певного водного середовища від вмісту органічної сполуки (бензену або толуену)

або  $\text{NaClO}$  за довжин хвиль, що відповідають максимуму поглинання, нм: бензену – 255; толуену – 261; натрію гіпохлориту – 292. Калібрувальні розчини готували розведенням попередньо насичених водних розчинів бензену або толуену та товарного концентрованого розчину натрію гіпохлориту дистильованою водою.

Фотометрування реакційного середовища у видимій оптичній області проводили за допомогою фотометра фотоелектричного КФК-3 у діапазоні 320...900 нм (кювети – кварцові товщиною 10...30 мм; середовище порівняння – дистильована вода).

Вміст органічних сполук також визначали за величиною ХСК.

### **2.3.2. Визначення величини хімічного споживання кисню**

Величину хімічного споживання кисню (ХСК) визначали за ДСТУ ISO 6060: 2003. Метод ґрунтується на окисненні органічної частини водної фази сильним окисником – калію біхроматом у кислотному середовищі.

### **2.3.3. Визначення вмісту натрію гіпохлориту**

Вміст натрію гіпохлориту в реакційному середовищі визначали йодометрично за МВВ №296-95. Метод полягає в окисненні натрію гіпохлоритом калію йодиду до йоду, кількість якого, що є еквівалентною вмісту  $\text{NaClO}$ , визначали титруванням розчином натрію тіосульфату.

### **2.3.4. Методика виконання сонохімічного аналізу**

Ефективність кавітаційного окиснення ароматичних сполук залежить від характеру розвитку кавітаційних явищ у досліджуваних середовищах. Вони, очевидно, залежать від способу збудження кавітації (акустичний (ультразвуковий) чи гідродинамічний) та від складу середовища. Для порівняння розвитку кавітаційних полів у 2-х реакційних системах (воді та імітаті стічних вод, який

містив бензен) виконували методом сонохімічного аналізу. Для цього впродовж збудження кавітації за допомогою сферичного гідрофону типу 8105 (діапазон частот, які фіксуються – 0.1 Гц...160 кГц; чутливість – -205 дБ на 1В/мкПа; характеристики направленості: на 100 кГц рівно направленість є не меншою 270° в осьовій площині та 360° – у радіальній), який через аналогово-цифровий перетворювач був комутований з персональним комп'ютером, фіксували головні характеристики звукових сигналів – їх осцилограми та спектри частот. Аналіз та графічну інтерпретацію отриманих сигналів здійснювали з використанням стандартної спеціалізованої програми для запису та редагування аудіофайлів «Adobe Audition 1.5» [135].

### 2.3.5. Методики оброблення результатів досліджень

Регресивний аналіз отриманих експериментальних залежностей виконували із застосуванням стандартних програм Microsoft Office Excel 2007. На його підставі визначали величини достовірності апроксимації ( $R^2$ ).

Імпедансні залежності, одержані під час дослідження корозійної активності імітатів органовмісних та гіпохлоритних стічних вод ВАТ «Карпатнафтохім», моделювали з використанням еквівалентного електричного кола та програми EIS Spectrum Analyser [136]. Еквівалентне електричне коло включає опір електроліту ( $R_e$ ), опір переносу заряду металу ( $R_{ct}$ ) та ємність подвійного шару на металі, представлену через елемент сталої фази ( $Q_{dl}$ ).

Кінетичні характеристики процесу розкладу бензену (толуену) в кавітаційних полях (порядок реакції та константу швидкості) визначали методом графічного диференціювання.



### РОЗДІЛ 3.

## ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗКЛАДУ БЕНЗЕНУ ТА ЙОГО ГОМОЛОГІВ У КАВІТАЦІЙНИХ ПОЛЯХ

Для дослідження розкладу бензену та толуену в кавітаційних полях, генерованих ультразвуковим випромінювачем та збуджених за допомогою гідродинамічного струменевого кавітатора головно використовували імітати стічних вод з вмістом бензену та толуену, які лімітувались їх максимальною розчинністю у воді за певної температури.

Дослідження розкладу бензену та толуену у водному середовищі з використанням імітатів стічних вод проводили на установках, наведених на рис. 2.1 і 2.2. Концентрацію ароматичних сполук в середовищі визначали методом UV/VIS-спектроскопії. Зокрема, процес розкладу бензену досліджували за різних умов, що відрізнялись:

- а) термічним режимом: в адіабатичних та ізотермічних умовах;
- б) стаціонарністю (стаціонарний режим процесу розкладу бензену реалізували за постійного збудження кавітаційних полів впродовж 30 хв. за сталих параметрів оброблення – частоти ультразвукових коливань і питомої потужності генератора ультразвуку; режим ініціювання полягав у збудженні кавітаційних полів впродовж певного часу з подальшою експозицією реакційного середовища без кавітаційного оброблення, впродовж якої продовжували визначення концентрації бензену в імітаті; режим періодичного збудження кавітації полягав у здійсненні процесу за циклічною схемою: збудження кавітації – експозиція розчину).
- в) гідродинамічними умовами (турбулентне перемішування реакційного середовища та без перемішування).

### 3.1. Дослідження розкладу бензену у кавітаційних полях в адіабатичних умовах

Метою дослідження кавітаційного розкладу бензену як переважаючого серед ароматичних сполук компонента в адіабатичних умовах було виявлення загальних закономірностей перебігу цього процесу та визначення напрямку подальших досліджень.

Кавітаційний розклад бензену в адіабатичних умовах досліджували за кімнатної температури, що дорівнювала  $298 \pm 1$  К.

Залежність концентрації бензену в імітаті стічних вод (рис. 3.1, залежність 1) та у реальних стічних водах (рис. 3.1, залежність 2) від тривалості їх кавітаційного оброблення за адіабатичних умов у стаціонарному режимі збудження кавітації та за перемішування реакційного середовища у турбулентному режимі наведено на рис. 3.1.

Під час постійного збудження кавітації концентрація бензену в імітаті впродовж 300 с зменшилась від 6,79 до 3,64 моль/м<sup>3</sup>, тобто на 46 %. Швидкість окиснення бензену впродовж цього часу дорівнювала  $1,05 \cdot 10^{-2}$  моль/м<sup>3</sup>·с. Надалі зменшення концентрації бензену відбувається монотонно, впродовж наступних 1500 с ця зміна була майже прямолінійною (рис.3.1, залежність 1). Отже, подальший процес окиснення бензену відбувається з практично постійною швидкістю, що дорівнювала  $1,91 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>·с хоча температура впродовж досліду збільшувалась внаслідок перебігу явища кавітації – від 298 до 306 К.

Швидкість розкладу бензену в реальних стічних водах (рис.3.1, залежність 2) є більшою майже на 20%, ніж в імітаті, і на початковій стадії вона дорівнює  $1,23 \cdot 10^{-2}$  моль/м<sup>3</sup>·с. При цьому через 30 хв. спектра бензену в стічних водах зафіксовано не було. Це свідчило про практично повне (100%) окиснення бензену.

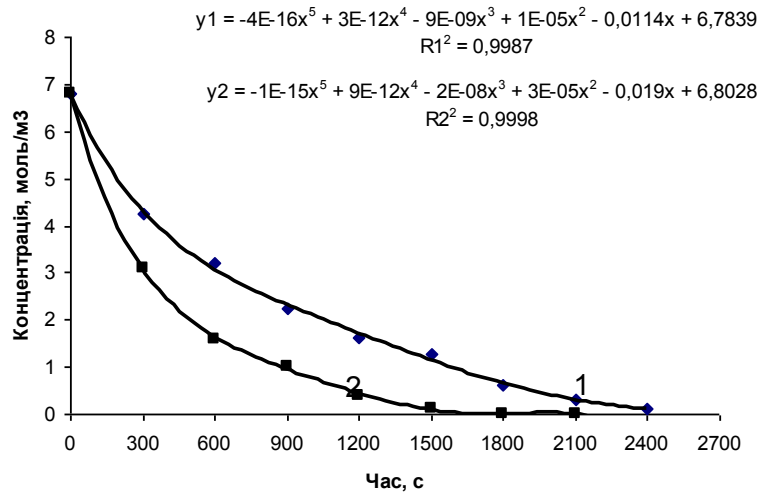


Рис. 3.1. Залежність концентрації бензену від часу за стаціонарного збудження кавітації впродовж 30 хв. в адіабатичному режимі ( $T_0 = 298 \pm 1$  K):  
1 – імітат стічної води; 2 – стічні води олефінового виробництва

Встановлено, що за постійної кавітаційної дії впродовж 1800 с концентрація бензену в імітаті зменшилась до  $0,78$  моль/м<sup>3</sup>, тобто ступінь його розкладу дорівнював  $\sim 88\%$ . Повне окиснення бензену було досягнуто через  $\sim 50$  хв.

Інтенсивність спектра поглинання бензену в імітаті у часі зменшується (рис. 3.2). При цьому нових областей поглинання у UV-VIZ-діапазоні (190...900 нм) не виявлено. Це свідчить, що проміжні фрагменти деструкції чи окиснення бензену в середовищі не накопичуються, а отже, відбувається глибоке окиснення бензену.

Отримані спектрофотометричним методом дані підтверджено результатами визначення величини ХСК реакційного середовища. Впродовж зазначеної тривалості процесу величина ХСК реакційного середовища зменшується практично пропорційно до зменшення концентрації бензену. Так, початкове значення ХСК для імітату стічних вод дорівнювало  $454$  мг  $O_2$ /дм<sup>3</sup>, а для обробленого імітату стічних вод акустичним випромінюванням –  $63$  мг  $O_2$ /дм<sup>3</sup>, що на  $86\%$  менше, ніж початкове значення.

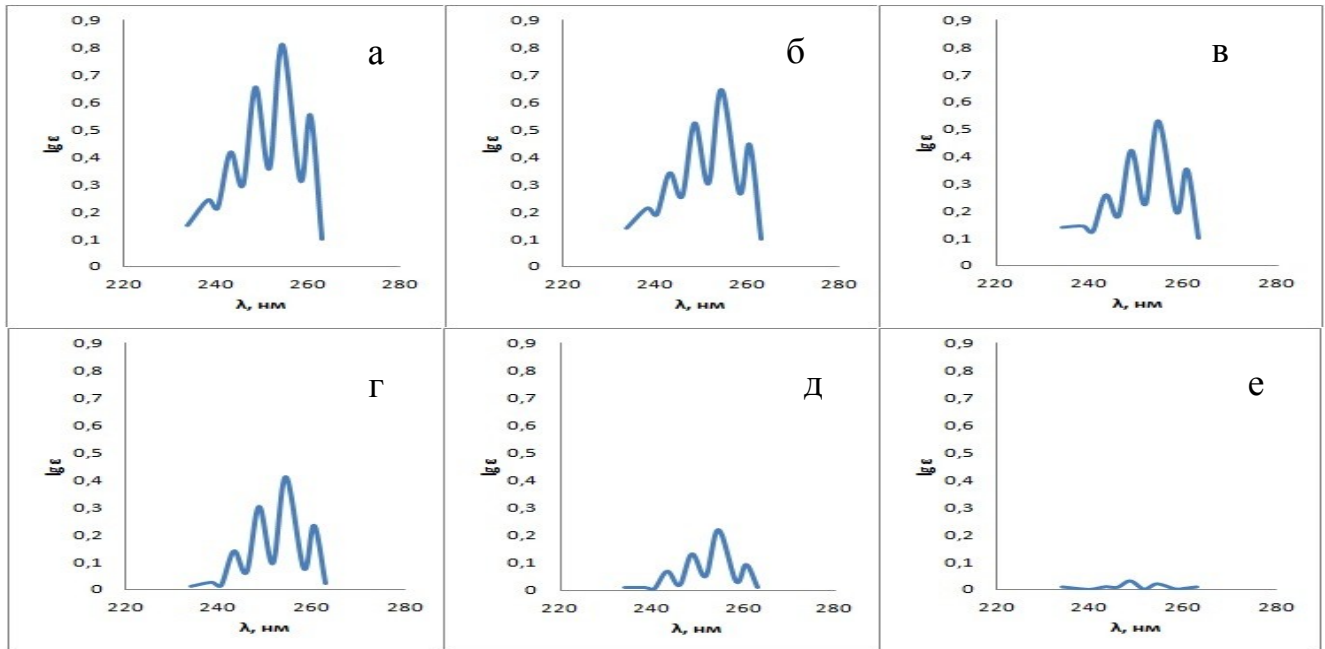


Рис. 3.2. Зміна інтенсивності спектра бензену впродовж його кавітаційного розкладу; тривалість процесу, хв.: а – 0; б – 10; в – 15; г – 30; д – 45; е – 60

Як видно з отриманих результатів, зміна концентрації бензену (на 88%) і зменшення значення ХСК (на 86%), пропорційне концентрації бензену, є дуже близькими (відносна похибка < 3%). Варто відмітити, що допускається скидання стічних вод у природні водойми за  $\text{ХСК} = 80 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ . Тобто впродовж 30 хв. досягається задовільний ступінь перетворення бензену. Однак величина ГДК бензену у воді дорівнює всього  $0,5 \text{ мг}/\text{дм}^3$ . Подальше зменшення концентрації бензену можна фіксувати лише спектрофотометрично, оскільки за значень ХСК менше  $40 \dots 50 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$  похибка вимірювань є значною. Спектрофотометрично встановлено, що впродовж близько 50 хв. було досягнуто гранично допустиму концентрацію бензену у природних водах. Аналіз рівняння лінії тренду, якою описано залежність концентрації бензену від часу, зокрема впродовж 30...50 хв.) з врахуванням величини ГДК бензену дав змогу визначити розрахункову тривалість процесу розкладу бензену. При цьому вважали, що лінія тренду адекватно описує залежність концентрації бензену від часу у разі, якщо величина достовірності

апроксимації є не нижчою, ніж 0,9. Необхідно наголосити, що реальна тривалість процесу, визначена за зміною інтенсивності спектра бензену аж до досягнення ГДК, практично співпадає з розрахованою за лінією тренду (відхилення не перевищує 10 %). Отже, результати виконаних досліджень, зокрема визначення величини ХСК, свідчать про можливість досягнення глибокого кавітаційного окиснення бензену до стабільних кінцевих продуктів –  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ .

Повільніше окиснення бензену в імітаті, порівняно з реальними стічними водами, ймовірно зумовлене тим, що в останніх присутні й інші органічні сполуки, зокрема алкени. Енергія зв'язку в лінійних молекулах є істотно меншою, ніж у бензені. Тому під час збудження кавітації одночасно з деструкцією й окисненням бензену такі самі процеси відбуваються й за участі лінійних молекул. Кавітаційне окиснення органічних сполук відбувається переважно за радикальним механізмом [137]. Тому вважали, що саме за рахунок виникнення продуктів радикальної природи відбувалось швидше перетворення бензену.

Для встановлення закономірностей розкладу бензену й визначення технологічних умов, за яких можна ефективно з порівняно незначними енергетичними витратами знешкоджувати бензен чи його гомологи (толуен) в стічних водах необхідно було виконати дослідження з чистими модельними розчинами бензену (толуену).

### **3.2. Дослідження впливу кисню на перебіг кавітаційного розкладу бензену**

Наведені вище результати (розділ 3.1.) свідчать про те, що за інтенсивного перемішування водно-бензеньного середовища відбувається глибоке окиснення бензену. Очевидно, що цей процес відбувається за присутності сполук окисного характеру. Ними можуть бути як радикали, що утворюються внаслідок сонолізу води ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{O}^\bullet$  тощо), так і кисень, який абсорбується водним середовищем. Абсорбований кисень також може брати участь у хімічних реакціях, які

відбуваються під час сонолізу води [138]. Можна було очікувати, що це також сприятиме генеруванню радикалів, а відтак швидшому й повнішому окисненню ароматичних сполук. Для підтвердження участі кисню повітря в розкладі й окисненні бензену проведено дослідження з кавітаційного розкладу бензену за різних гідродинамічних умов. В одному випадку процес здійснювали за інтенсивного механічного перемішування реакційного середовища, яке забезпечувало турбулентний гідродинамічний режим, а в іншому – без механічного перемішування. Тривалість процесу в обох випадках була такою, щоб досягнути розкладу бензену до концентрації, що практично відповідає його ГДК. Залежність концентрації бензену від часу за різних гідродинамічних умов, які по-різному впливали на абсорбцію кисню середовищем, наведено на рис. 3.3.

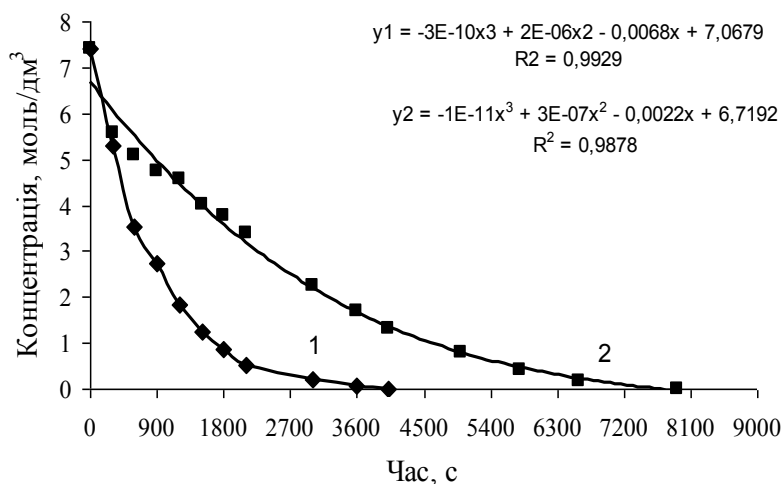


Рис. 3.3. Залежність концентрації бензену від часу залежно від гідродинамічних умов (початкова температура – 298 K):

1 – перемішування у турбулентному режимі; 2 – без перемішування

Впродовж перших  $\sim 300$  с швидкості окиснення бензену за різних гідродинамічних умов відрізнялись незначно,  $\text{mole/s}\cdot\text{m}^3$ :  $(6,97 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$  – за перемішування;  $(6,13 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$  – без перемішування. Це ймовірно зумовлено наявністю розчиненого кисню, що абсорбувався з повітря під час приготування

водно-бензеньного середовища. Без механічного перемішування площа контакту повітря та рідкого середовища була практично сталою і практично не оновлювалась. Тому надходження кисню у середовище практично припинялось, а з часом розчинений кисень у ньому витрачався. Ймовірно, подальше незначне розкладання бензену відбувалось переважно внаслідок генерування радикалів, яким притаманні окисні властивості, під час сонолізу води.

За інтенсивного перемішування площа контакту фаз зростала й постійно оновлювалась, що сприяло як абсорбції кисню з повітря, так і пришвидшенню його дифузії від поверхні розділу фаз в об'єм реакційного середовища. Це інтенсифікувало окисну деструкцію бензену й окиснення утворених фрагментів: середня швидкість процесу в період 600...1800 с дорівнювала: за перемішування –  $2,22 \cdot 10^{-3}$  і без перемішування –  $1,13 \cdot 10^{-3}$  моль/с·м<sup>3</sup>.

Тривалість розкладу бензену за перемішування і без перемішування реакційного середовища дорівнювала близько 67 і 132 хв. відповідно. При цьому питомі витрати енергії на розклад бензену дорівнювали 273 і 538 кДж/дм<sup>3</sup>.

На підставі отриманих результатів дійшли висновку, що подальші дослідження необхідно проводити за присутності у реакційній системі кисню, що, за умов проведення досліджень досягається у відкритій за газовою фазою системі за інтенсивного перемішування водно-органічного середовища.

### **3.3. Дослідження розкладу бензену за різної тривалості збудження кавітації**

Вище було висловлено припущення про радикальний характер перебігу окиснення бензену в кавітаційному полі. Тому можна було спрогнозувати, що для зародження ланцюга як первинної стадії радикального процесу у реакційну систему необхідно внести певну кількість енергії. Значення цієї енергії за однакової потужності УЗ-випромінювача визначається тривалістю збудження кавітації. Залежність концентрації C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> від тривалості кавітаційного оброблення

реакційного середовища за потужності УЗ-випромінювача 10,2 Вт та за постійного турбулентного перемішування наведено на рис. 3.4.

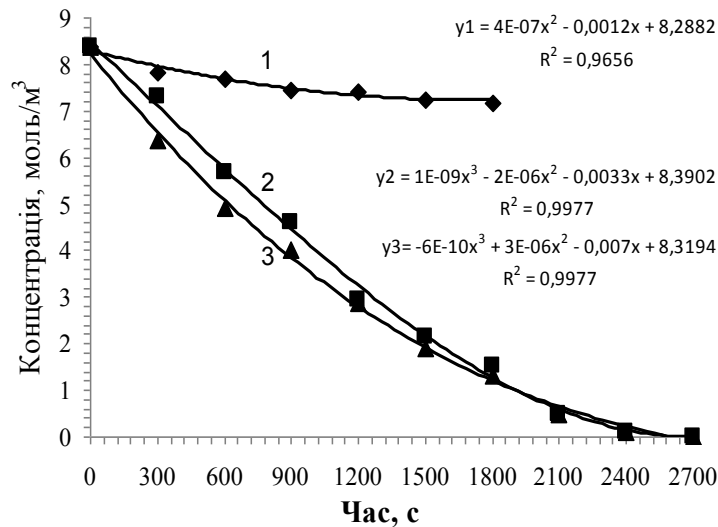


Рис. 3.4. Залежність концентрації бензену від часу за різної тривалості кавітаційного оброблення (ініціювання реакції) імітату стічних вод, хв.: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15

Як видно з наведених залежностей (рис. 3.4), найбільша зміна концентрації  $C_6H_6$ , швидкості процесу і ступеня його розкладу, спостерігається за тривалості кавітаційного оброблення водно-бензеньного середовища близько 10...15 хв. За тривалості оброблення близько 5 хв. зміна концентрації  $C_6H_6$  є незначною, а ступінь перетворення впродовж 30 хв. сягав всього 14%. Швидкість процесу після ініціювання впродовж 5 хв. дорівнювала  $1,013 \cdot 10^{-3}$  моль/с·м<sup>3</sup>. Після припинення збудження кавітації він практично припинявся. Збільшення тривалості оброблення, що еквівалентне кількості енергії, внесеної з акустичними коливаннями в реакційне середовище, спричиняє інтенсивний розклад бензену. Так, швидкості його розкладу під час оброблення середовища впродовж 10 і 15 хв. дорівнювали  $4,19$  і  $4,83 \cdot 10^{-3}$  моль/с·м<sup>3</sup> відповідно. Ступінь перетворення, досягнутий впродовж 30 хв., в обох випадках був однаковим і дорівнював ~ 84%.



Отримані результати підтверджують висловлене припущення, що для системи, яку досліджували, існувало певне порогове значення енергії, за якої ініціюється виникнення радикального ланцюга. Значення енергії ( $W$ ), яка вноситься в реакційну систему, визначали за рівнянням

$$W = \frac{N \cdot \tau}{V},$$

де  $N$  – потужність УЗ-випромінювача, Вт;  $\tau$  – тривалість кавітаційного оброблення, с;  $V$  – об'єм реакційного середовища, яке піддавали обробленню,  $\text{дм}^3$ .

Показники процесу за кавітаційного оброблення протягом 10 і 15 хв. є подібними, але за тривалості 15 хв. початкова зміна концентрації  $\text{C}_6\text{H}_6$  є більшою. Тому для розрахунку порогового значення енергії ініціювання розкладу  $\text{C}_6\text{H}_6$  тривалість процесу приймали як середнє значення – 12,5 хв. Порогове значення енергії для ініціювання процесу не перевищує

$$W = \frac{10,2 \cdot 12,5 \cdot 60}{0,15} \approx 51 \text{ кДж/дм}^3 (68 \text{ Вт/дм}^3).$$

За тривалості процесу ініціювання 10 і 15 хв. розкладання  $\text{C}_6\text{H}_6$  (до досягнення ГДК) досягається за 40 і 37 хв. відповідно. Ці показники відрізняються на  $\sim 7,5\%$ . При цьому, як і в попередніх випадках, у діапазоні 190...900 нм жодних, окрім спектру бензену, рефлексів не виявлено.

Очищення стічних вод від бензену у режимі ініціювання дає змогу істотно зменшити витрати енергії. Це зумовлене тим, що зі зменшенням концентрації  $\text{C}_6\text{H}_6$  все менша частина, яку вводять у реакційну систему, витрачається саме на розклад бензену. Тому непродуктивні витрати енергії в міру зменшення концентрації  $\text{C}_6\text{H}_6$  дедалі зростають. Це спричиняє збільшення витрат енергії на очищення стічних вод від бензену, а отже, збільшенню собівартості процесу.

Подальші дослідження головно проводили за тривалості кавітаційного оброблення водно-органічного середовища впродовж 10...15 хв.

### 3.4. Дослідження розкладу бензену за різної потужності УЗ-випромінювача

Як було показано вище, існує деяке порогове значення енергії, що вноситься у середовище під час кавітації, за якого за присутності кисню можливий практично самовільний перебіг розкладу бензену. Можна було припустити, що інтенсивність розкладу  $C_6H_6$  залежить не тільки від загальної кількості введеної у систему енергії, що збуджує кавітацію, але й від «швидкості» її підведення, тобто від потужності УЗ-випромінювача. Це зумовлене тим, що внаслідок кавітації й сонолізу води як переважаючого компонента середовища генеруються численні продукти першого покоління, які належать до радикалів [137]. Залежно від швидкості їх накопичення у середовищі переважатиме або їх рекомбінація, або зростатиме ймовірність їх взаємодії з іншими компонентами, зокрема, з бенzenом. Якщо локальна концентрація первинних продуктів сонолізу води різко зростатиме, то, за низької концентрації  $C_6H_6$ , переважатиме їх рекомбінація. Це може призвести до певної «дезактивації» реакційного середовища. Тому швидкість розкладу  $C_6H_6$ , ймовірно, буде незначною. А якщо концентрація первинних продуктів сонолізу води буде порівняно невеликою, то ймовірність їх рекомбінації буде менш ймовірною, а взаємодія з бенzenом відбуватиметься швидше.

Тому подальші дослідження проводили за різної потужності УЗ-випромінювача у двох режимах: режимі стаціонарного (постійного) збудження кавітації та режимі ініціювання процесу (збудження кавітації впродовж всього 10...15 хв. з подальшою експозицією розчину за перемішування).

Результати досліджень розкладу бензену за стаціонарного режиму збудження кавітації в адіабатичному режимі ( $T_0 = 26,0...26,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) наведено на рис. 3.5. і 3.6.

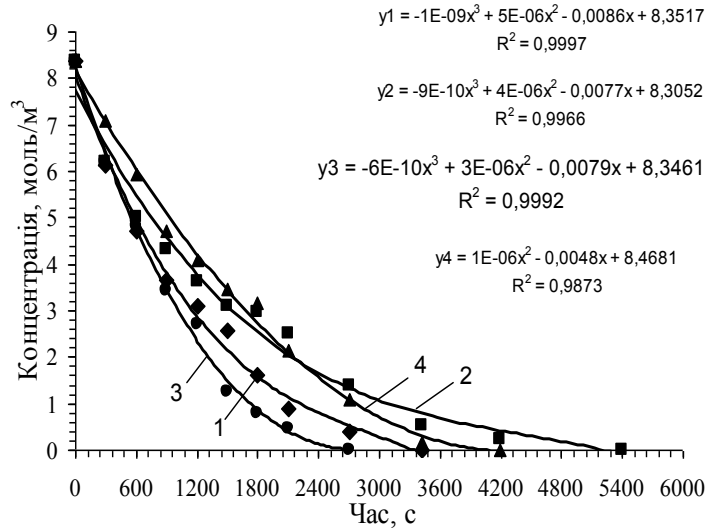


Рис. 3.5. Залежність концентрації бензену від часу в адіабатичних умовах у стаціонарному режимі збудження кавітації (30 хв.) за потужності УЗ-випромінювача, Вт: 1 – 8,0; 2 – 9,2; 3 – 10,2; 4 – 12,5

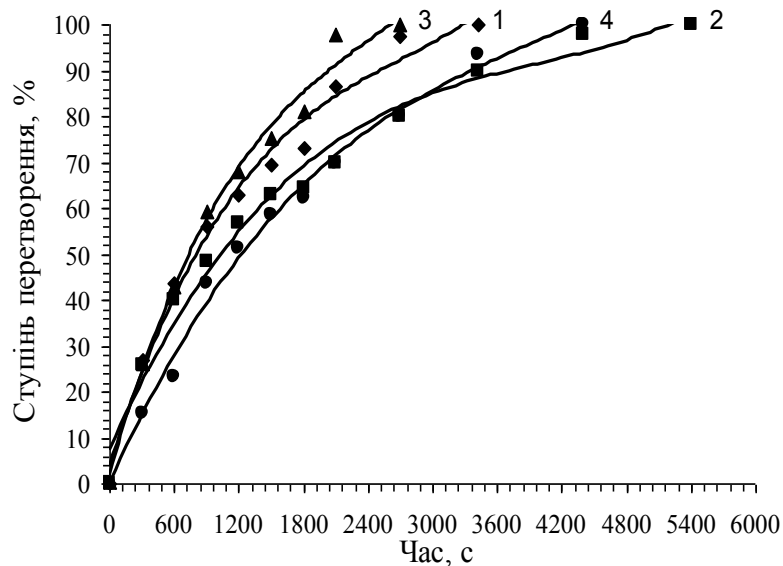


Рис. 3.6. Залежність ступеня перетворення бензену від часу в адіабатичних умовах у стаціонарному режимі збудження кавітації за потужності УЗ-випромінювача, Вт: 1 – 8,0; 2 – 9,2; 3 – 10,2; 4 – 12,5

Як видно з рис. 3.5 і 3.6, закономірного впливу на зміну концентрації та ступінь перетворення бензену, як очікували, підвищення потужності УЗ-випромінювача не має. Практично повне перетворення бензену за потужності 8,0;

9,2; 10,2 і 12,5 Вт (відповідно питома потужність дорівнювала 53; 61; 68 і 83 кВт/м<sup>3</sup>) досягалась впродовж близько 60, 90, 45 і 70 хв. відповідно (рис. 3.6). Початкова швидкість окиснення C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> за цих потужностей УЗ-випромінювача відповідно дорівнює, моль/с·м<sup>3</sup>:  $6,10 \cdot 10^{-3}$ ;  $5,58 \cdot 10^{-3}$ ;  $6,00 \cdot 10^{-3}$ ;  $4,00 \cdot 10^{-3}$ . Величина достовірності апроксимації отриманих залежностей, яка була не меншою, ніж 0,987, підтверджує достовірність отриманих результатів.

Можливим поясненням таких залежностей показників кавітаційного розкладу бензену від потужності УЗ-випромінювання є її вплив на швидкості генерування та накопичення продуктів сонолізу води та, у меншій мірі, кавітаційного розкладу бензену. Ймовірно, саме за питомої потужності випромінювання  $\sim 68$  кВт/м<sup>3</sup>, тобто за «швидкості» внесення енергії у систему близько 68 кДж/с·м<sup>3</sup> забезпечується оптимальне співвідношення швидкостей генерування, накопичення, рекомбінації первинних продуктів сонолізу води (радикалів) та їх взаємодії з бенzenом.

На основі отриманих експериментальних даних можна стверджувати, що постійне збудження кавітації може спричиняти погіршення показників процесу. Так, тривалість процесу може збільшитись через зростання ймовірності рекомбінації первинних продуктів сонолізу води, особливо, у разі зменшення концентрації бензену впродовж перебігу процесу. Відповідно зростають питомі енерговитрати на розклад бензену (рис. 3.7).

За всіх потужностей УЗ-випромінювача впродовж близько 2400 с питома витрата енергії на розклад зростає практично прямолінійно; при чому питомі енерговитрати за потужності УЗ-випромінювання 10,2 Вт впродовж 1500 с найменші (26600 кДж/моль), а за потужності 12,5 Вт – найбільші (40000 кДж/моль). За потужностей 8,0 і 9,2 питомі енерговитрати впродовж 1500...1800 с є сумірними. Надалі, особливо за потужностей випромінювання 8,0; 9,2 і 12,5 Вт, питомі витрати енергії різко зростають (рис. 3.7).

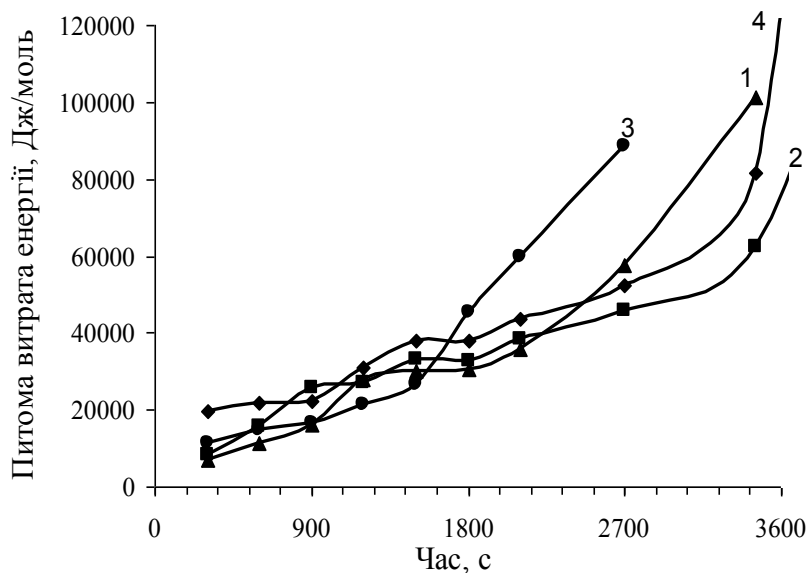


Рис. 3.7. Залежність питомої витрати енергії на розклад  $C_6H_6$  від тривалості процесу в адіабатичних умовах у стаціонарному режимі збудження кавітації за потужності УЗ-випромінювача, Вт: 1 – 8,0; 2 – 9,2; 3 – 10,2; 4 – 12,5

Загальні витрати енергії на розклад  $C_6H_6$  за потужності УЗ-випромінювання 8,0; 9,2; 10,2 і 12,5 Вт дорівнюють відповідно 21,79, 40,86, 21,93 і 42,07 кДж/моль. За потужностей 8,0 і 10,2 Вт витрати енергії на розклад  $C_6H_6$  до досягнення ГДК є майже однаковими і вдвічі меншими, ніж за інших потужностей. Доволі високі непродуктивні витрати енергії наприкінці процесу розкладу бензену зумовлюють пошук інших режимів кавітаційного знешкодження бензену. Тому надалі досліджували вплив потужності УЗ-випромінювання на розклад  $C_6H_6$  у режимі ініціювання процесу, за якого кавітацію збуджували впродовж нетривалого часу.

Зміну концентрації  $C_6H_6$  в часі після кавітаційного ініціювання процесу впродовж 10 хв. за різних потужностей УЗ-випромінювання наведено на рис. 3.8. Як видно, перетворення бензену за різних режимів кавітації відбувається за схожими залежностями. Так, початкові швидкості процесу (впродовж 600 с) за потужності УЗ-випромінювача (8,0; 9,2; 10,2 і 12,5 Вт) мають близькі значення (моль/с·м<sup>3</sup>):  $4,93 \cdot 10^{-3}$ ;  $5,18 \cdot 10^{-3}$ ;  $4,75 \cdot 10^{-3}$ ;  $5,22 \cdot 10^{-3}$  (різниця не перевищує 6%). Це

означає, що швидкості усіх процесів (соноліз води, деструкція й окиснення бензену) є сумірними. Однак надалі більші швидкість окиснення, а відповідно і ступінь перетворення (рис. 3.9),  $C_6H_6$  спостерігаються за потужності 10,2 Вт.

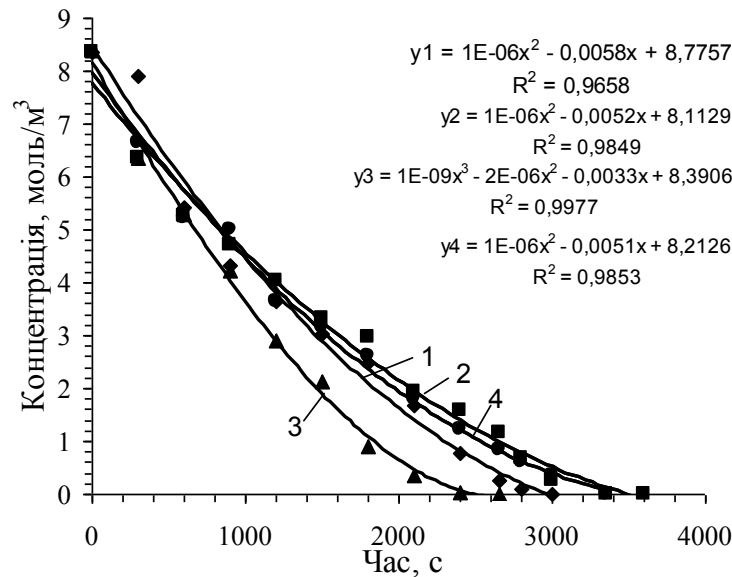


Рис. 3.8. Залежність концентрації бензену від часу в адіабатичних умовах у режимі ініціювання розкладу бензену (10 хв.) за потужності УЗ-випромінювача, Вт: 1 – 8,0; 2 – 9,2; 3 – 10,2; 4 – 12,5

Подальше перетворення бензену після припинення кавітації, тобто впродовж експозиції реакційної системи за перемішування й за присутності у системі кисню, можна пояснити виникненням і продовженням радикального ланцюга (системи радикальних процесів) за участю вторинних продуктів сонолізу води та бензену.

Варто відмітити, що найінтенсивніше перетворення бензену як у стаціонарному режимі, так і режимі ініціювання спостерігається за однієї потужності УЗ-випромінювання – 10,2 Вт.

Цікаво, що залежність ступеня перетворення бензену, який досягається впродовж 30 хв., практично не залежить від режиму здійснення процесу: стаціонарного чи ініціювання (рис.3.10). Дещо нижчі значення ступеня перетворення в стаціонарному режимі, порівняно з ініціюванням, спостерігаються

в області крайніх значень діапазону потужності УЗ-випромінювача – 8,0 і 12,5 Вт.

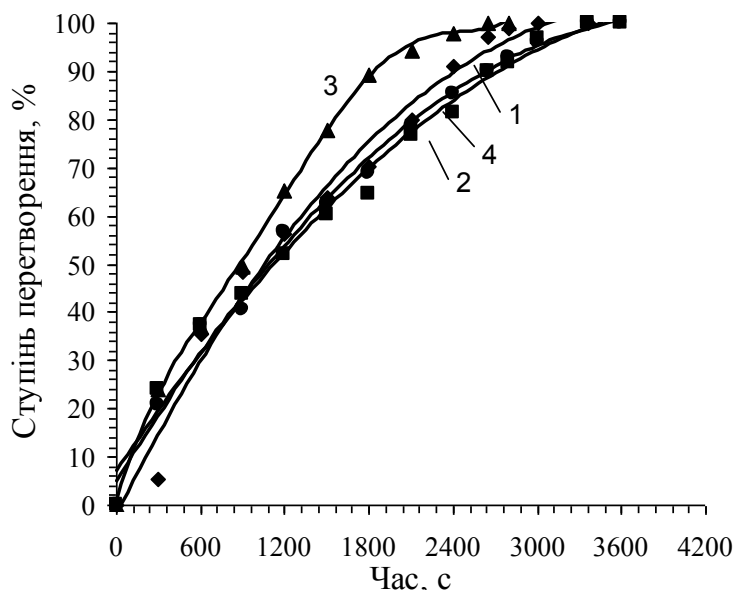


Рис. 3.9. Залежність ступеня перетворення бензену від часу в адіабатичних умовах у режимі ініціювання розкладу бензену (10 хв.) за потужності УЗ-випромінювача, Вт: 1 – 8,0; 2 – 9,2; 3 – 10,2; 4 – 12,5

Як за стаціонарного, так і режиму ініціювання ступені перетворення, що досягаються впродовж 30 хв., за тих самих потужностей, окрім 12,5 Вт, однакові.

Тривалість процесу до досягнення ГДК за бенzenом за потужностей 8,0; 9,2; 10,2; 12,5 Вт дорівнює близько 50, 56, 40 і 56 хв. відповідно. Як видно, тривалість розкладу бензену в режимі ініціювання (упродовж 10 хв.) за усіх потужностей УЗ-випромінювання є меншою, ніж у стаціонарному режимі збудження кавітації.

Дещо вища інтенсивність розкладу бензену в режимі ініціювання, ніж за постійної кавітації, можна пояснити меншим накопиченням продуктів сонолізу. Відповідно концентрація продуктів, які здебільшого мають радикальну природу, є меншою. Тому ймовірність їх рекомбінації, тобто своєрідної дезактивації реакційного середовища, зменшується. Як наслідок, повнота перетворення бензену в режимі ініціювання процесу, є більшою, ніж за постійного й

тривалішого збудження кавітації, тобто у стаціонарному режимі).

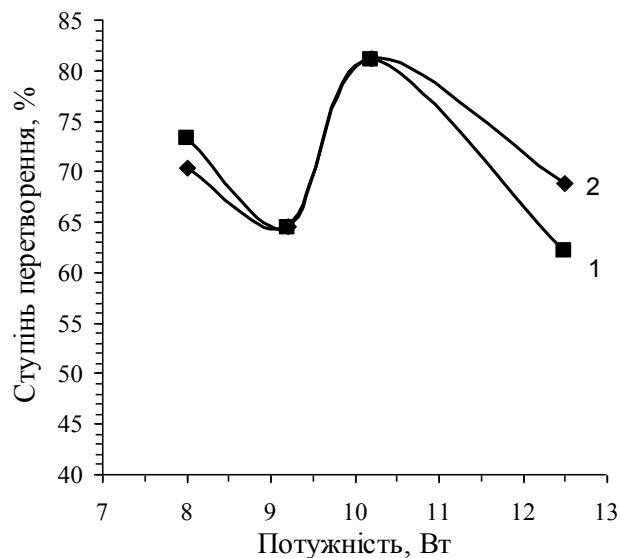


Рис. 3.10. Залежність ступеня перетворення бензену за 30 хв. від питомої потужності: 1 – стаціонарний режим; 2 – режим ініціювання (10 хв.)

Однак найбільший ефект від застосування режиму ініціювання розкладу бензену – енергетичний. Так, за потужностей УЗ-випромінювача 8,0; 9,2; 10,2; 12,5 Вт витрати енергії на розклад бензену дорівнюють 3825, 4400, 4875 і 9575 кДж/моль відповідно. Це принаймні вдвічі менше, ніж у стаціонарному режимі збудження кавітації, оскільки тривалість збудження кавітації є істотно меншою.

### 3.5. Дослідження кавітаційного розкладу бензену в ізотермічних умовах

Під час кавітаційного розкладу бензену в адіабатичних умовах температура середовища закономірно зростає, а процес відбувається у неконтрольованому тепловому режимі. Тому метою дослідження розкладу бензену в ізотермічних умовах було встановлення оптимального чи раціонального температурного режиму цього процесу. Очікували, що збільшення температури мало б сприяти збільшенню швидкості розкладу  $C_6H_6$  за рахунок дії трьох головних чинників. По-перше, збільшення температури до близько 323 К сприяє виникненню та розвитку



кавітаційних явищ у водному середовищі [139] й відповідно генеруванню численних радикалів з окисними властивостями. По-друге, інтенсифікації кавітаційної деструкції бензену. По-третє, збільшення швидкостей реакцій окиснення  $C_6H_6$  та продуктів його кавітаційної деструкції з продуктами сонолізу води. Окрім того, дослідження розкладу бензену в ізотермічних умовах дало б змогу визначити головні кінетичні показники процесу, які надалі можна використати під час виконання технологічних розрахунків.

У дослідженнях використовували імітати стічних вод зі вмістом бензену, який лімітувався максимальною розчинністю бензену у воді за певної температури. Потужність УЗ-випромінювання була вибрана на підставі наведених вище результатів – 10,2Вт.

Залежність концентрації бензену в імітаті стічних вод від тривалості кавітаційного оброблення в ізотермічних умовах, стаціонарному режимі кавітації та режимі ініціювання процесу наведено на рис. 3.11 і 3.12 відповідно.

Отримані дані (рис. 3.11 і 3.12) свідчать, що за однакових температур зміна концентрації бензену в часі, як у стаціонарному режимі, так і режимі ініціювання, загалом відбувається за схожими залежностями. Однак вплив температури на перебіг процесу виявився неочікуваним. Залежність головних параметрів процесу (константи швидкості розкладу бензену і ступеня перетворення) від температури як для стаціонарного режиму, так і режиму ініціювання здійснення процесу мають екстремальний характер; у них наявний мінімум в області 313 К.

Зі збільшенням температури від 286 до 303 К значення константи швидкості процесу (табл. 3.1) та ступінь перетворення бензену (рис. 3.13), які досягаються впродовж 30 хв., як і очікували, зростають.

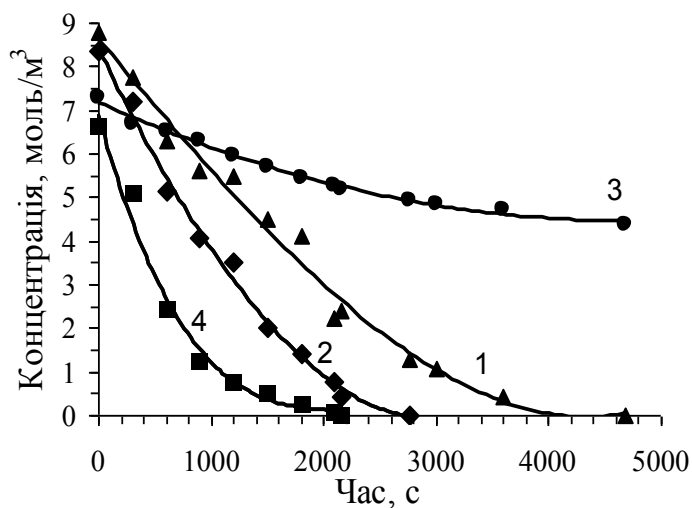


Рис. 3.11. Залежність концентрації бензену ( $C$ , моль/м<sup>3</sup>) в імітаті стічних вод від часу ( $\tau$ , с) у стаціонарному режимі збудження кавітації за температури реакційної системи, К: 1 – 286; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 323

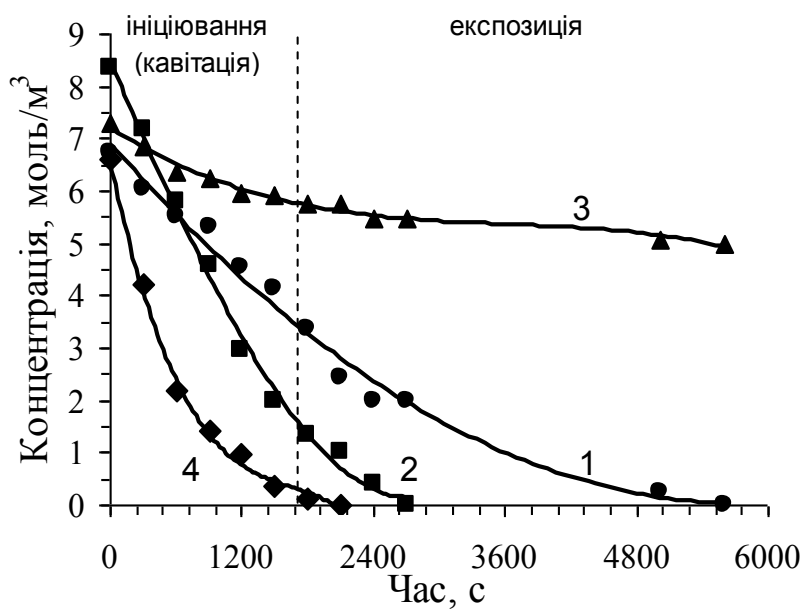


Рис. 3.12. Залежність концентрації бензену ( $C$ , моль/м<sup>3</sup>) в імітаті стічних вод від часу ( $\tau$ , с) в режимі ініціювання реакції впродовж 600 с за температури реакційної системи, К: 1 – 286; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 323

Таблиця 3.1 – Значення констант швидкості розкладу бензену під час кавітаційного оброблення в стаціонарному та режимі ініціювання реакції за різних температур

Температура, К	Константа швидкості ( $k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$ ) у:	
	стаціонарному режимі збудження кавітації	режимі ініціювання реакції
286	1,26	1,76
303	7,94	17,41
313	0,28	0,64
323	6,76	15,92

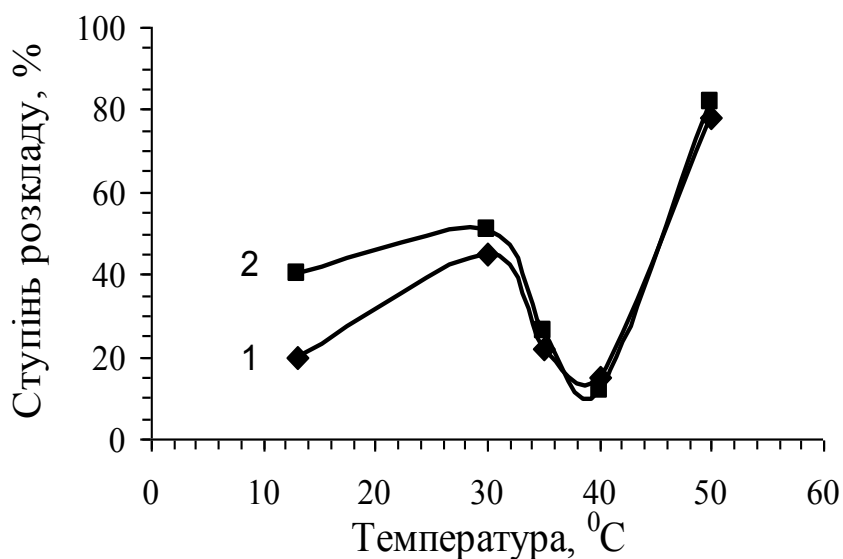


Рис. 3.13. Залежність ступеня перетворення бензену від температури здійснення процесу (тривалість процесу 30 хв.):

режим процесу: 1 – ініціювання; 2 – стаціонарний

Однак за подальшого збільшення температури ці показники зменшуються. В області 313 К вони сягають мінімальних значень. Така аномалія була підтверджена паралельними дослідями. Для стаціонарного режиму та режиму ініціювання значення константи швидкості за температури 313 К у 27...28 разів менші, ніж за температури 303 К. Зі збільшенням температури цей параметр в

обох режимах оброблення середовища збільшується приблизно на 25%. Водночас, варто відмітити, що значення константи швидкості за температури 323 К є дещо меншими (приблизно на 10%), ніж за температури 303 К.

Цікавий той факт, що в досліджуваному інтервалі температур значення констант швидкості процесу розкладу бензену у режимі ініціювання реакції у 2,2...2,4 раз більші від таких у стаціонарному режимі збудження кавітації. Водночас, у реакційну систему за стаціонарного режиму здійснення процесу вносять щонайменше вдвічі більше енергії, ніж в режимі ініціювання, оскільки збудження кавітації триває 1800 і 900 с. Такий ефект можна пояснити особливостями перебігу розкладу бензену як радикального. Під час збудження кавітації, у реакційному середовищі пропорційно збільшується концентрація продуктів сонолізу води, передусім радикальної природи як первинних продуктів сонолізу. Частина з них рекомбінує, частина – взаємодіє з речовинами, які присутні в середовищі, зокрема, з бенzenом. Зі збільшенням кількості акустичної енергії, внесеної у систему, концентрація первинних радикалів збільшується. Відповідно зростає ймовірність їх рекомбінації, внаслідок чого утворюються менш реакційно здатні продукти. Тому ймовірність взаємодії продуктів сонолізу води з бенzenом зменшується, відповідно швидкість його розкладу зменшується.

На підставі аналізу аналітичних рівнянь, якими описують експериментальні залежності зміни концентрації бензену від часу, розраховано тривалість процесу за різних умов до досягнення концентрації  $C_6H_6$  в імітаті стічних вод, що дорівнює ГДК. Як і в попередніх випадках, розрахункова тривалість процесу відрізнялась від експериментально встановлених не більше, ніж на 10%.

Методом графічного диференціювання встановлено, що порядок реакції розкладу бензену наближується до одиниці – це характерно для процесів радикальної природи.

Незважаючи на те, що значення констант швидкості у разі ініціювання

процесу впродовж 15 хв. є більшими, ніж для стаціонарного режиму, значення ступеня перетворення бензену, який досягається впродовж 30 хв., в обох випадках схожі. Лише за температури 286 К ступінь перетворення  $C_6H_6$  у стаціонарному режимі вдвічі більший (40 проти 20%) (рис. 3.13). Загальний характер залежності ступеня перетворення бензену від температури є аналогічним до константи швидкості – в області 313 К існує чітко виражений екстремум.

Деяку невідповідність між тим, що у стаціонарному режимі значення констант швидкостей є вдвічі меншими, ніж у режимі ініціювання, а значення ступеня перетворення в обох випадках є практично однаковими, можна пояснити таким. Значення констант швидкостей розраховували за зміною концентрацій  $C_6H_6$  на початкових стадіях процесу. Як видно з рис. 3.11 і 3.12, інтенсивність зміни концентрації бензену, а відповідно і швидкість процесу впродовж його перебігу у стаціонарному та режимі ініціювання є різною. Тобто у різні періоди процесу приріст ступеня перетворення  $C_6H_6$  відрізняється. Як наслідок, сумарний ступінь перетворення  $C_6H_6$  наприкінці процесу в обох випадках є схожим.

На підставі аналізу аналітичних рівнянь, якими описуються отримані експериментальні залежності зміни концентрації бензену від часу, розраховано тривалість процесу за різних умов до досягнення концентрації бензену в імітаті стічних вод, що дорівнює ГДК (рис. 3.14).

Як і варто було очікувати на підставі залежності констант швидкості від температури, зі збільшенням температури від 286 до 303 К тривалість розкладу бензену зменшується. Однак, якщо значення констант швидкостей у стаціонарному режимі відрізняються у 6,3 раз, то тривалість процесу зменшується лише в 1,7, що можна пояснити зменшенням концентрації бензену й, відповідно, зменшенням швидкості процесу на його кінцевих стадіях. За подальшого збільшення температури до 313 К тривалість процесу до досягнення ГДК зростає у 2,6 рази, порівняно з 303 К, що, безумовно, спричинене різким зменшенням

швидкості процесу за участю бензену.

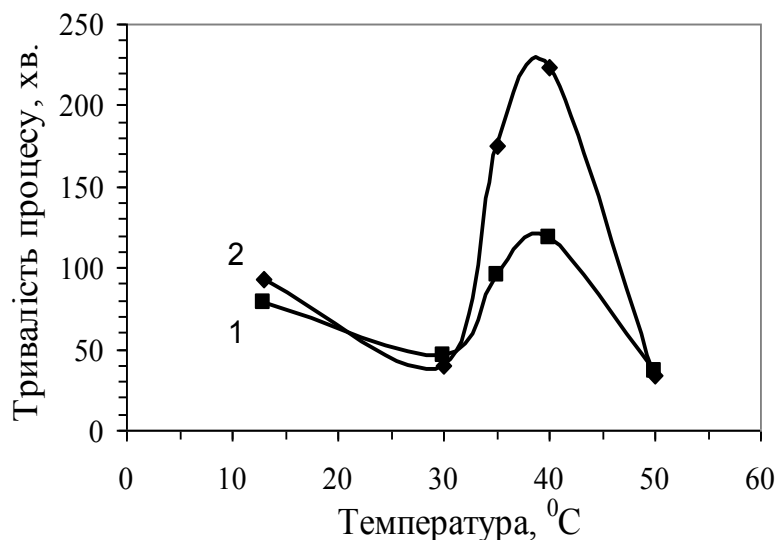


Рис. 3.14. Залежність тривалості розкладу бензену до досягнення ГДК від температури здійснення процесу:

режим процесу (ізотермічний): 1 – стаціонарний; 2 – ініціювання (10 хв.)

За температури 323 К тривалість процесу є меншою, ніж за 303 К, в 1,27 раз, хоча значення константи швидкості менші в 1,2 раз. Таку невідповідність можна пояснити похибками результатів досліджень таких складних процесів як кавітаційні, зокрема з участю доволі хімічно стійких ароматичних сполук.

Тривалість процесу в режимі ініціювання впродовж 10 хв. за температур 286, 303 і 323 К подібна до такої в стаціонарному режимі; різниця не перевищує 16%. Подібні значення тривалості процесів за однакових температур, ймовірно, зумовлені поступовим затуханням і, як наслідок, вирівнюванням швидкостей обох процесів на їх кінцевих стадіях. Очевидно, що очищення стічних вод від бензену в режимі ініціювання є енергетично вигіднішим. Водночас, за температури 313 К тривалість розкладу бензену в режимі ініціювання є майже вдвічі більшою, ніж у стаціонарному режимі. Ці результати ще раз підтверджують недоцільність очищення стічних вод від бензену за температури близько 313 К. Ці висновки

підтверджуються розрахунками витрати енергії на розклад  $C_6H_6$  у стаціонарному режимі збудження кавітації та режимі ініціювання процесу (рис. 3.15).

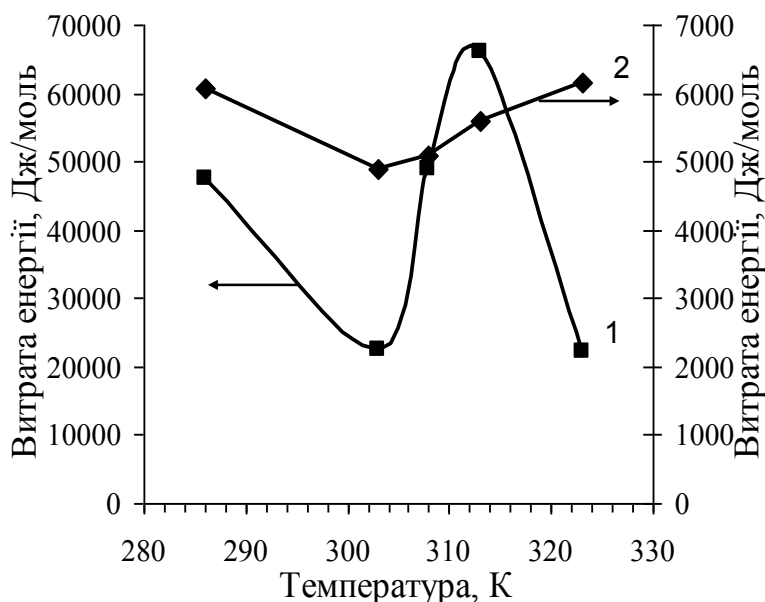


Рис. 3.15. Залежність витрати енергії на розклад бензену від температури за режиму: 1 – стаціонарний; 2 – ініціювання (10 хв.)

У стаціонарному режимі витрати енергії істотно залежать від температури процесу (рис. 3.15, залежність 1). Найнижчі витрати енергії, які практично однакові і дорівнюють 22,2...22,5 кДж/моль, характерні для температур 303 і 323 К. За температури в області 313 К витрати енергії є найвищими – близько 66 кДж/моль, тобто є втричі більшими, ніж у двох попередніх.

У режимі ініціювання процесу (тривалість кавітації 10 хв.) витрати енергії на розклад  $C_6H_6$  є значно нижчими – приблизно на порядок (рис. 3.15, залежність 2). Найменшими є витрати енергії за температури 303 К (4,88 кДж/моль), а найбільші – за температури 323 К – 6,15 кДж/моль. При цьому, максимальне та мінімальне значення енергій на розклад бензену за різних температур в режимі ініціювання відрізняються всього на 21%, а в стаціонарному режимі – втричі.

Отримані результати, а саме, екстремальну залежність константи швидкості,

ступеня перетворення, тривалості процесу та витрати енергії на розклад бензену від температури можна пояснити двома головними причинами: по-перше – витратою енергії, підведеної до системи у вигляді акустичних коливань ультразвукового діапазону, на перебіг побічних процесів; по-друге – специфічною структурою води відповідно до кінетичної теорії рідини Френкеля.

Під час кавітації утворюються численні продукти різних поколінь, зокрема, й так звані бабстони – стабільні газові нанобульбашки. Дифузійна і механічна стійкість бабстонів та їх кластерів [140] гальмує їх подальший ріст. Тому утворення вторинних кавітаційних бульбашок з більшими (мікронними) розмірами, які можуть сплескуватись, обмежене. Тому частка реакційно здатних сполук (радикалів), які беруть участь у процесі кавітаційного розкладу й окиснення бензену, зменшується. За подальшого підвищення температури до 323 К кластери руйнуються [141], що значно полегшує розвиток кавітаційних явищ і сприяє суттєвому пришвидшенню процесу та збільшенню ступеня розкладу бензену. Наприклад, впродовж 30 хв. досягаються ступені перетворення: 89,3 % – для стаціонарного режиму і до 91,1 % – для режиму ініціювання реакції.

У режимі ініціювання процесу збудження кавітації триває впродовж обмеженого часу (10...15 хв.), тому й утворення бабстонів лімітується тривалістю існування кавітації. Відповідно їх формування значно менше впливає на перебіг сонолізу води, розкладу й окиснення бензену. Як наслідок, витрати енергії на розклад  $C_6H_6$  в режимі ініціювання за різних температур відрізняються незначно. Порівняно високе значення енергії на розклад за 286 К зумовлене доволі низькою температурою середовища, що впливає на швидкість суто хімічних процесів.

Відповідно до кінетичної теорії рідини Френкеля вода у рідкому стані існує у вигляді фаз, які перебувають у рівновазі, – рідкої і квазікристалічної. У кристалічній ґратці останньої існують осі симетрії різних порядків і для неї притаманна впорядкованість розташування атомів і молекул. В області



фізіологічних температур (308-314 K) вода перебуває у стані, коли маси квазікристалічної і рідкої води практично однакові, а тому ці структури здатні переходити одна в одну [142]. Зі зростанням температури інтенсивність теплових флуктуацій молекул збільшується, а тому ймовірнішим стає формування нових зародків кавітації – відтак швидкість кавітаційного розкладу бензену зростає.

Цікавим, як з теоретичної, так і практичної точок зору є виявлений позитивний ефект здійснення процесу розкладу бензену не в стаціонарному режимі, як можна було очікувати, а у режимі ініціювання процесу. Ці результати можна пояснити на підставі порівняльного сонохімічного аналізу інтенсивності розвитку кавітаційних полів у воді як середовищі та імітаті стічних вод, що містив бензен, який у вигляді осцилограм наведено на рис. 3.16.

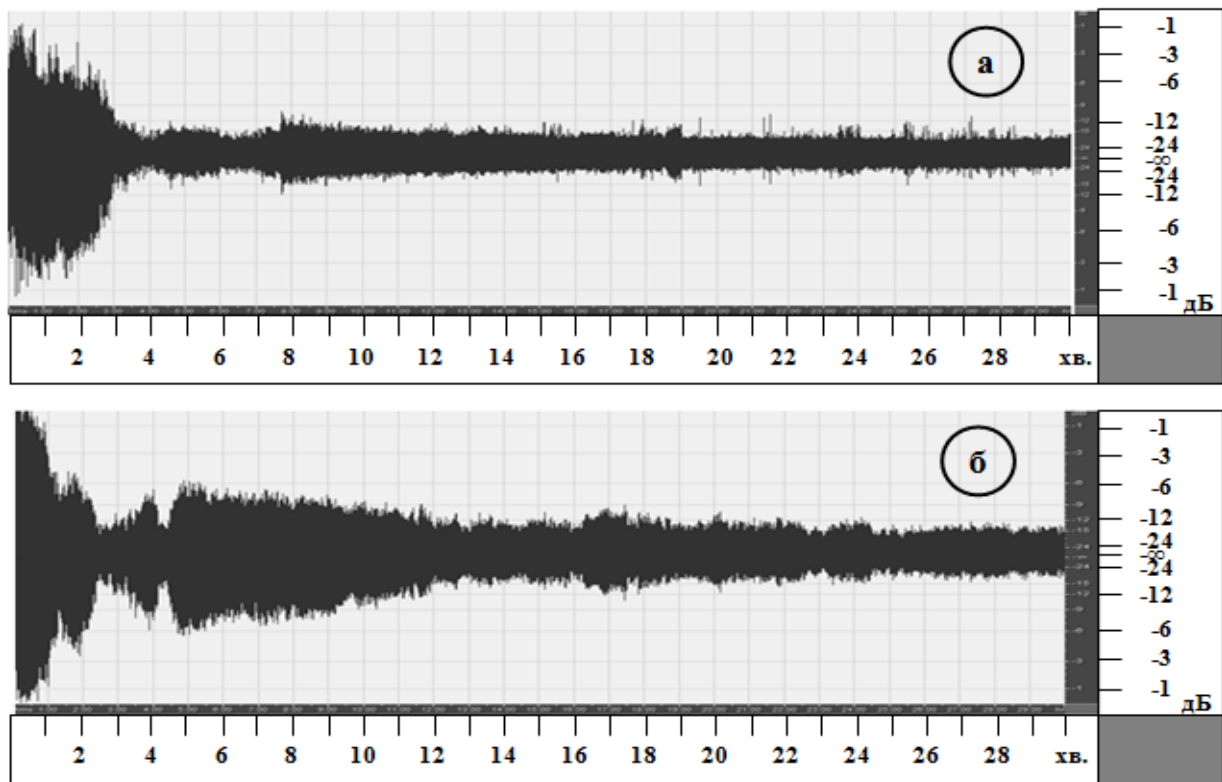


Рис. 3.16. Осцилограма акустичного сигналу кавітаційних полів у:

а – воді; б – імітаті стічних вод зі вмістом бензену

З осцилограм акустичного сигналу кавітаційних полів видно, що за сталого

збудження кавітації величина сигналу в імітаті (рис. 3.16 б) на 4 дБ більша, ніж у чистій воді (рис. 3.16 а), і дорівнює -16 і -20 дБ відповідно. Отже, величина звукового тиску збільшується в 1,6 разів, тобто кавітація за присутності бензену є більш розвинутою. Це можна пояснити меншою температурою кипіння бензену й відповідно більшим парціальним тиском, порівняно з водою, і нижчими реологічними характеристиками середовища (густиною та в'язкістю). Отже, присутність бензену сприяє формуванню зародків кавітації та пульсації кавітаційних бульбашок, що супроводжується акустичними коливаннями, а відтак інтенсифікує колапс кавітаційних бульбашок з виділенням енергії. Вона, своєю чергою, сприяє сонолізу води з утворенням численних продуктів, зокрема радикалів, з окисними властивостями, а також деструкції та окисненню бензену.

З отриманих результатів можна зробити висновок, що внаслідок збудження кавітації у режимі ініціювання у водно-бензеньному середовищі ініціюються радикальні процеси, що відбуваються за ланцюговим механізмом. Зокрема, встановлено, що процес кавітаційного розкладу бензену відбувається як реакція псевдопершого порядку, що характерно для радикальних процесів.

Здійснення розкладу бензену в режимі ініціювання дає змогу істотно зменшити енерговитрати на здійснення процесу. Залежність ступеня розкладу бензену ( $X$ , %) від питомої потужності кавітаційного оброблення ( $P/V$ ,  $\text{кВт/м}^3$ ) впродовж 30 хв. за температури реакційної системи 303 К наведено на рис. 3.17. Ця залежність має екстремальний характер із максимумом для стаціонарного режиму за питомої потужності  $68 \text{ кВт/м}^3$ , для режиму ініціювання реакції (впродовж 600 с) – близько  $22,7 \text{ кВт/м}^3$  (рис. 3.17). За питомих потужностей, більших від вказаних вище, утворюються агрегати кавітаційних бульбашок [143] – відбувається “вироджена кавітація”, для якої характерна наявність бульбашок з “великою тривалістю життя”, що не сплескуються.

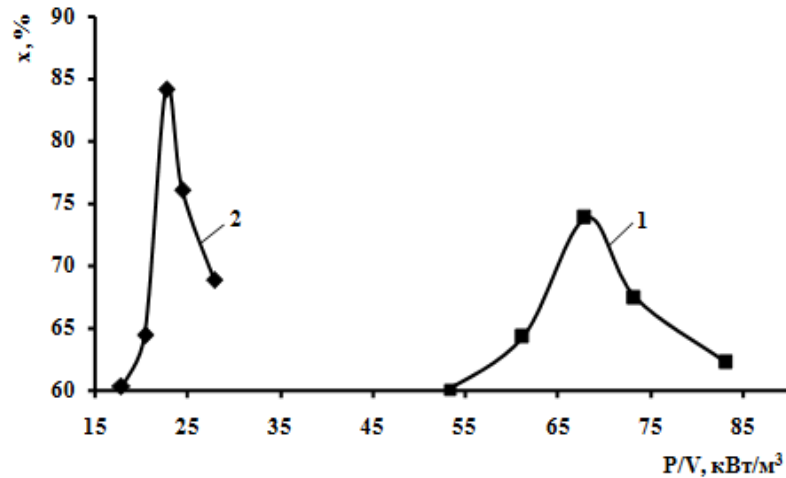


Рис. 3.17. Залежність ступеня розкладу бензену ( $X, \%$ ) від питомої потужності кавітаційного оброблення ( $P/V, \text{кВт/м}^3$ ) для:

1 – стаціонарного режиму;

2 – режиму ініціювання (тривалість кавітаційної обробки – 600 с)

Встановлено, що резонансна частота компонент кавітаційних полів 13 кГц характерна для бульбашок з розмірами близько 0,25 мм [144]. Здійснення кавітаційного розкладу бензену за 303 К в режимі ініціювання дає змогу досягнути значно більшого ступеня розкладу (84,2%), порівняно зі стаціонарним режимом (73,8%), за одночасного зменшення тривалості процесу в 3 рази. Отже, енерговитрати на розклад бензену можна істотно зменшити, ініціювавши процес кавітаційного сонолізу води. Надалі розклад бензену розвивається, як зазначено вище, як “ланцюговий” без збудження кавітації.

### 3.6. Дослідження розкладу бензену за періодичного збудження кавітації

На підставі результатів досліджень, наведених вище, було запропоновано здійснювати розклад  $\text{C}_6\text{H}_6$  у циклічному режимі збудження кавітації. Такий режим забезпечить періодичне внесення енергії в систему, що сприятиме генеруванню продуктів радикальної природи і, як наслідок, продовженню окиснення бензену.

Дослідження з періодичним збудженням кавітації проводили в адіабатичних

( $T_0 = 289$  K) та ізотермічних (298 K) умовах і потужності УЗ-випромінювання 10,2 Вт; тривалість кавітації дорівнювала 5 хв., а експозиції – прийняли 10 хв.

В адіабатичних умовах зменшення концентрації  $C_6H_6$  до досягнення ГДК досягнуто за три періоди «збудження – експозиція» (рис. 3.18).

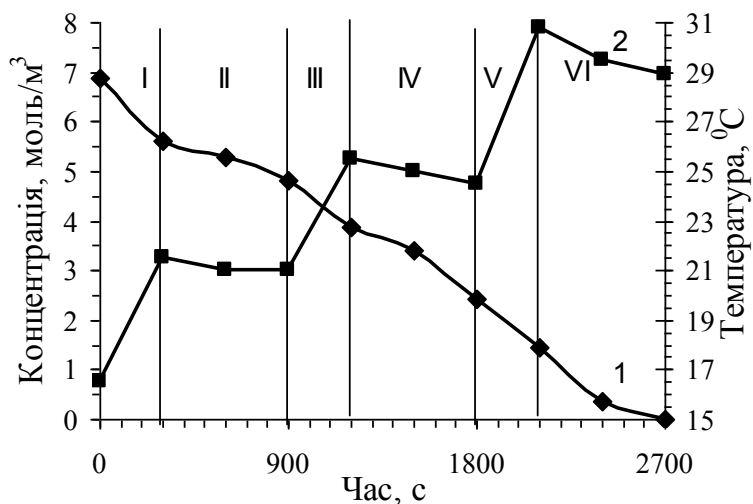


Рис. 3.18. Залежність концентрації бензену (1) і температури середовища (2) від часу в адіабатичних умовах:

I, III, V – збудження кавітації; II, IV, VI – експозиція розчину

Ділянки з більшим кутом нахилу, на яких швидкість процесу зростала, відповідають періодам збудження кавітації. У ці періоди підвищувалась температура на 4,5...5 °C. Зменшення температури в періоди експозиції розчину зумовлене втратами теплоти у довкілля. Швидкість процесу під час кавітації майже вдвічі більша, ніж у періоди експозиції. Так, у I і III періоди швидкість розкладу бензену дорівнювала  $4,13 \cdot 10^{-3}$  і  $3,13 \cdot 10^{-3}$  моль/с·м<sup>3</sup>, а під час експозиції –  $1,32 \cdot 10^{-3}$  і  $1,63 \cdot 10^{-3}$  моль/с·м<sup>3</sup>. Збільшення швидкості розкладу бензену в IV періоді, порівняно з II, можна пояснити збільшенням температури реакційного середовища до 278 K. Саме зі збільшенням температури від 293 до 303 K, як показано вище, досягається найвища швидкість процесу. Впродовж 30 хв. досягнуто ступеня перетворення бензену 64,4%. Тривалість процесу до досягнення ГДК бензену ~48

хв. Незначний ступінь перетворення й велика тривалість процесу, ймовірно, зумовлені тим, що процес розпочинали за доволі низької температури – 288 К. За цієї температури значення константи швидкості у 6,3 рази менша, ніж за 303 К (для стаціонарного режиму). Витрата енергії на розклад бензену за періодичного збудження кавітації в адіабатичних умовах дорівнює близько 9000 кДж/моль.

В ізотермічних умовах (рис. 3.19) за температури 298 К в I і III періодах (збудження кавітації) швидкість розкладу бензену дорівнює  $3,10 \cdot 10^{-3}$  і  $0,77 \cdot 10^{-3}$  моль/с·м<sup>3</sup>, а під час експозиції (періоди II і IV) –  $6,40 \cdot 10^{-3}$  і  $0,95 \cdot 10^{-3}$  моль/с·м<sup>3</sup>.

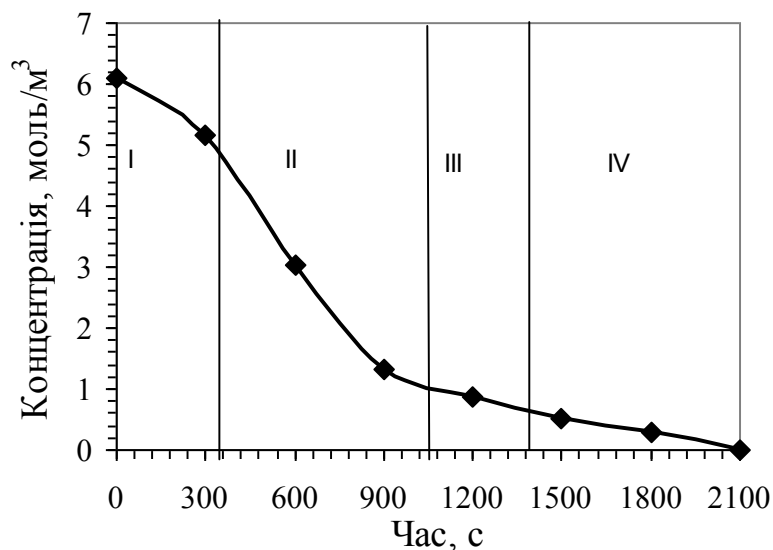


Рис. 3.19. Залежність концентрації бензену (1) від часу  
в ізотермічних (298 К) умовах;

періоди: I, III – збудження кавітації; II, IV – експозиція розчину

Швидкість розкладу бензену під час експозиції (період II) є майже вдвічі більшою, ніж при кавітації (період I); у четвертому (експозиція) періоді швидкість також є більшою (майже на 20%), ніж під час кавітації (III період). Вочевидь, нижча швидкість процесу під час перебігу кавітації, зумовлена накопиченням радикалів, що генеруються завдяки сонолізу води, та їх рекомбінацією. Під час експозиції зростає ймовірність взаємодії продуктів сонолізу води з бенzenом.

Тривалість розкладу бензену в періодичному режимі збудження кавітації дорівнювала близько 2100 с, витрата енергії – 6630 кДж/моль. Це значення енергії є дещо більшим, ніж при ініціюванні розкладу бензену. Але, очевидно, що періодичне оброблення стічних вод ускладнюватиме технологічну схему процесу.

### **3.7. Дослідження розкладу бензену внаслідок змішування кавітаційно обробленого та вихідного розчинів**

Результати дослідження кавітаційного розкладу бензену, наведені вище, та аналіз джерел інформації дають підстави стверджувати, що процес відбувається за радикальним механізмом. Тому значний як теоретичний, так і практичний інтерес становили дослідження розкладу бензену після змішування імітату стічної води, попередньо кавітаційно обробленої, з необробленим вихідним імітатом.

Дослідження виконували за різних співвідношень активованого та вихідного розчинів; тривалість кавітаційного оброблення імітату становила 10 і 30 хв.

Впродовж 10 хв. під дією УЗ-випромінювання потужністю 10,2 Вт концентрація  $C_6H_6$  зменшилась від 8,59 до 4,58 моль/м<sup>3</sup> (за об'єму водно-бензеньної суміші 100 см<sup>3</sup>), (ділянка  $A_1B_1$  на рис. 3.20). Після цього з реакційної суміші швидко відбирали 25 см<sup>3</sup> кавітаційно обробленого імітату (КОІ) та вносили його до 75 см<sup>3</sup> необробленого вихідного імітату (НВІ) за інтенсивного перемішування (вміст КОІ у суміші становив 25%) та за контакту з повітрям. За вмістом  $C_6H_6$  в КОІ та у НВІ та з рахуванням їх об'ємів розраховано концентрацію  $C_6H_6$  у суміші – вона дорівнювала 7,52 моль/м<sup>3</sup> (точка  $C_1$ , рис. 3.20). Після цього періодично визначали вміст бензену у реакційній суміші (ділянка  $D_1E_1$ , рис. 3.20). Через 30 хв. після змішування КОІ та НВІ ступінь перетворення  $C_6H_6$  дорівнював 72%. Тривалість процесу дорівнювала близько 78 хв.

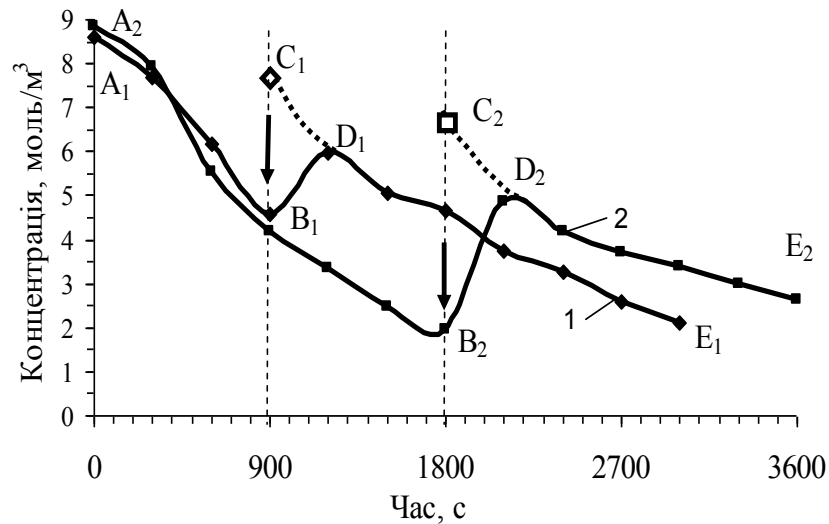


Рис. 3.20. Залежність концентрації бензену від часу:

- під час оброблення імітату (ділянки A<sub>1</sub>B<sub>1</sub> і A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>);
- після змішування кавітаційно обробленого (КОІ) та вихідного імітату (НВІ) (ділянки C<sub>1</sub>E<sub>1</sub> і C<sub>2</sub>E<sub>2</sub>) за співвідношення КОІ : ВІ = 1 : 3; тривалість кавітаційного оброблення імітату, хв.: 1 – 10; 2 – 30 (момент введення обробленого імітату показано стрілкою)

Аналогічні дослідження проводили з попередньою кавітаційною активацією імітату стічної води впродовж 30 хв. Співвідношення між КОІ та НВІ було таким самим – 1:3. Зміни концентрації C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> в імітаті під час кавітаційного оброблення та у суміші КОІ та НВІ наведено на рис. 3.20 (ділянки A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> і C<sub>2</sub>E<sub>2</sub>). Протягом 30 хв. після змішування КОІ з НВІ ступінь перетворення дорівнював 66%, а тривалість процесу – 93 хв. Отже, збільшення тривалості кавітаційного оброблення імітату дещо зменшує ефективність розкладу бензену, що підтверджує правильність висновків про вплив накопичення продуктів сонолізу води, наведених вище. Окрім того, збільшення тривалості оброблення стічних вод призводитиме до непродуктивного збільшення енерговитрат на здійснення процесу. Тому подальші дослідження проводили з обробленням імітату протягом 10-ти хв. та за вмісту КОІ у суміші з НВІ 15; 10; 5 %. Цікаво, що залежності зміни концентрації C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> за вказаного вище вмісту у суміші мало відрізнялись від таких для вмісту КОІ 25%,

що зумовило проведення досліджень за ще нижчого (0,25...1,00%) вмісту КОІ у суміші (рис. 3.21).

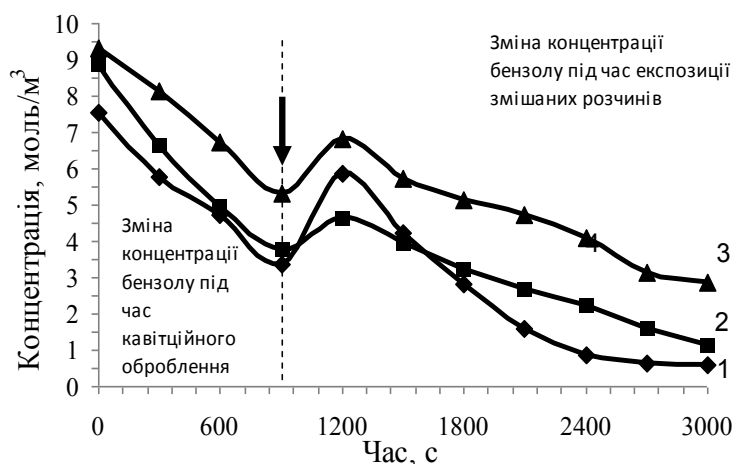


Рис. 3.21. Залежність концентрації бензену від часу під час оброблення імітату та після змішування КОІ та НВІ (введення обробленого імітату показано стрілкою); об'ємне відношення КОІ:НВІ: 1– 1: 99; 2 – 0,5:99,5; 3 – 0,25:99,75

Зміну концентрації бензену з моменту змішування КОІ з НВІ наведено на рис. 3.22 (початкову концентрацію  $C_6H_6$  у суміші КОІ з НВІ прийняли рівною його концентрації у вихідному розчині), а ступеня перетворення бензену – на рис. 3.23.

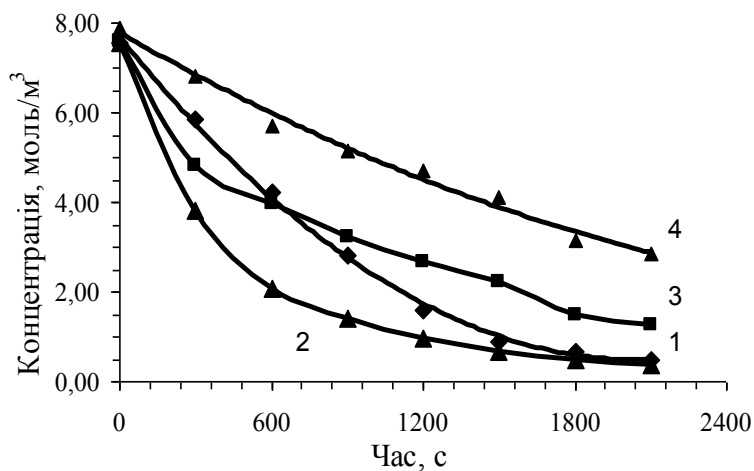


Рис. 3.22. Залежність концентрації бензену від часу після змішування КОІ та НВІ; відношення КОІ:ВІ: 1 – 1: 99; 2 – 0,75:99,25; 3 – 0,5:99,5; 4 – 0,25:99,75



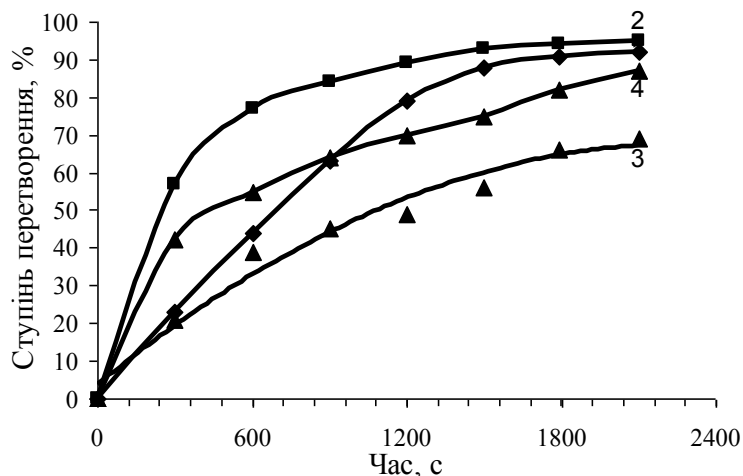


Рис. 3.23. Залежність ступеня перетворення бензену від часу

після змішування КОІ та НВІ;

співвідношення КОІ:НВІ: 1 – 1: 99; 2 – 0,75:99,25; 3 – 0,5:99,5; 4 – 0,25:99,75

Тривалість перетворення бензену за об'ємного співвідношення КОІ:НВІ 1:99; 0,75:99,25; 0,5:99,5; 0,25:99,75 (тобто вмісту КОІ у суміші з НВІ 1,00; 0,75; 0,50; 0,25%) дорівнює 52, 47, 67 і 82 хв. відповідно (рис. 3.24).

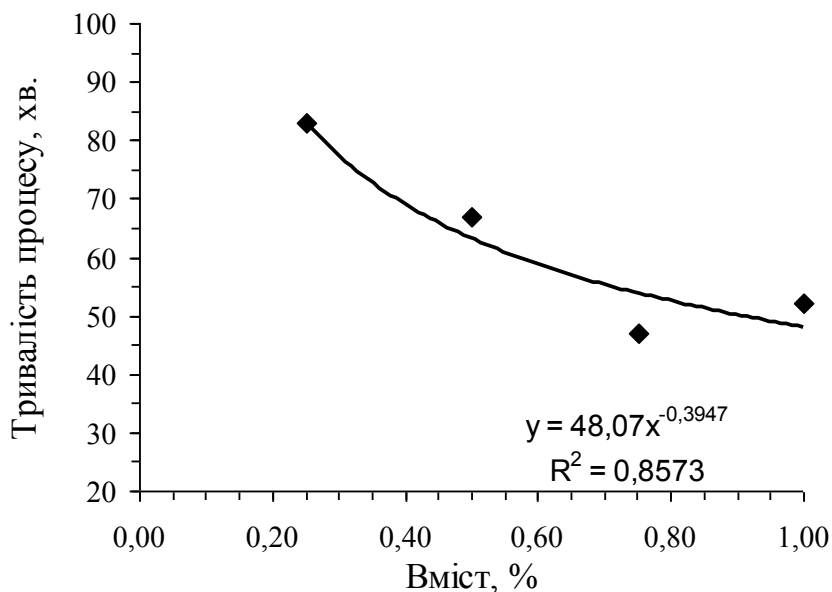


Рис. 3.24. Залежність тривалості перетворення бензену від об'ємного вмісту кавітаційно обробленого імітату стічної води у суміші з вихідним імітатом

Як видно, за вмісту КВІ у суміші з вихідним імітатом 0,75 і 1,00% тривалість процесу розкладу бензену є майже однаковою. З його зменшенням тривалість процесу істотно зростає.

Отже, на підставі отриманих результатів дійшли висновку, що розкладання бензену доцільно проводити за вмісту попередньо оброблених стічних вод у суміші з необробленими близько 1,0%. У цьому разі витрата енергії на розклад бензену становить лише близько  $10 \text{ кДж/м}^3$  ( $0,17 \text{ кВт/м}^3$ ).

Наступними дослідженнями було підтверджено роль кисню в процесі розкладу бензену. Як і в дослідженнях, результати яких було викладено вище (розділ 3.2), вивчення розкладу бензену після змішування кавітаційно активованих імітатів з необробленими здійснювали як за постійного перемішування, що забезпечувало абсорбцію кисню водним середовищем, так і без нього (перемішування було лише короткотривалим (30 с) для змішування імітатів стічних вод). Результати досліджень подано на рис. 3.25.

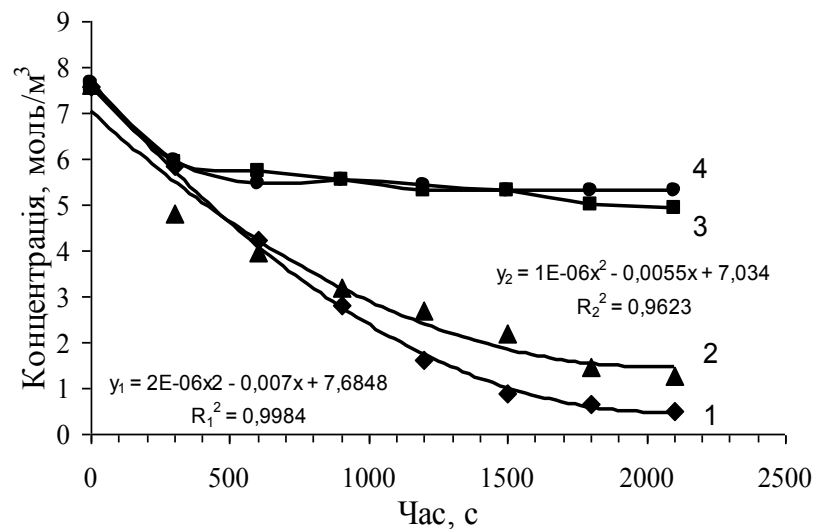


Рис. 3.25. Залежність концентрації бензену від часу в суміші КОІ з НВІ:

вміст КОІ у суміші, % : 1 – 1,0; 2 – 0,25;

гідродинамічні умови: 1, 2 – з перемішуванням; 3, 4 – без перемішування

Як і очікували, виходячи з результатів попередніх досліджень (розд. 3.2), без перемішування, тобто практично без підведення до реакційної системи кисню, перетворення бензену відбувається дуже повільно (рис. 3.25, залежності 3 і 4). Причому, зміна концентрації бензену (на відміну від проведення процесу за перемішування) за вмісту КОІ у реакційному середовищі 1,0 і 0,25% є практично однаковою. Це підтверджує роль кисню у перебігу перетворення бензену як радикального процесу. Зокрема, виражена зміна концентрації бензену впродовж перших п'яти хвилин процесу, ймовірно, зумовлена наявністю  $O_2$ , абсорбованого із повітря водно-бензеньного середовищем під час його приготування. Так, на початку процесу його швидкість у всіх випадках була схожою і дорівнювала близько  $5,7 \cdot 10^{-3}$  моль/с·м<sup>3</sup>. Однак надалі її значення, як за перемішування, так і без нього, дорівнювали близько  $4,5 \cdot 10^{-4}$  моль/с·м<sup>3</sup>. Загалом, ступінь перетворення бензену без інтенсивного доступу кисню впродовж перших 5-ти хв. дорівнював 23...24%. Надалі впродовж наступних 30 хв. його приріст дорівнював 11...13%, тобто у середньому по 2% на кожні 5 наступних хвилин.

За умов інтенсивної абсорбції кисню реакційним середовищем приріст ступеня перетворення у проміжку між 5-ою і 20-ою хв. дорівнював 69 і 44% для вмісту КОІ 1,0 і 0,25% відповідно. За відсутності абсорбції кисню тривалість розкладу бензену сягала 200 хв., тоді як у разі абсорбції кисню – 35...40 хв.

Отримані дані підтверджують три тези, сформульовані вище: по-перше, процес глибокого розкладу бензену відбувається за радикальним механізмом; по-друге, для досягнення необхідного ступеня перетворення бензену оброблення всього обсягу стічних вод не потрібно – достатньо ініціювати процес оброблення лише частини водного середовища, що містить бензен; по-третє, надмірна тривалість кавітаційного оброблення середовища може спричиняти зменшення ефективності розкладу бензену.

### 3.8. Дослідження розкладу бензену у гідродинамічному струменевому кавітаторі

Дослідження кавітаційного розкладу бензену, результати яких викладено вище, виконували з використанням УЗ-магнітострикційного випромінювача. Однак на практиці для здійснення технологічних процесів, що характеризуються високою продуктивністю за середовищем, яке обробляють, УЗ-генератори не застосовують. Це зумовлене їх невеликою потужністю, значними енерговитратами під час експлуатації, складністю обладнання тощо. Тому в реальних технологічних процесах застосовують кавітаційне обладнання гідродинамічного типу, в якому кавітацію збуджують принципово іншим способом – використанням кінетичної енергії потоків рідини. Серед численних видів гідродинамічних кавітаторів простотою конструкції, значною продуктивністю і, головне, можливістю контролю та регулювання перебігу процесу безпосередньо під час здійснення технологічного процесу кавітаційного оброблення рідкофазних середовищ вирізняються гідродинамічні кавітатори струменевого типу.

Загалом загальні закономірності перебігу кавітаційних процесів і зміна параметрів середовищ, які обробляють, як було показано раніше виконаними дослідженнями, є схожими не залежно від способу збудження явища кавітації [145]. Але для перевірки можливості використання гідродинамічних кавітаторів струменевого типу для очищення стічних вод виробництва олефінів, виявлення можливих особливостей перебігу процесу в такому типі обладнання, а також для встановлення енергетичних показників процесу було проведено відповідні дослідження з використанням імітатів, що містили бензен.

Дослідження проводили на установці, опис якої наведений у розділі 2, у діапазоні температур 285...313 К за тиску на вході кавітатор 0,24...0,57 МПа, що відповідало питомій потужності, внесеної у середовище, 31,9...75,8 кВт/м<sup>3</sup>. Нижнє значення тиску на вході у кавітатор відповідає початку збудження явища кавітації,

що зафіксовано збільшенням температури середовища та відповідних акустичних сигналів. Верхнє значення тиску забезпечується потужністю приводу наявного насоса гідродинамічного кавітатора.

Як видно з рис. 3.26, за початкової температури водного середовища 285 К не залежно від тиску на вході у кавітатор у діапазоні 0,24...0,39 МПа (відповідно питомої витрати енергії 44,1...51,9 кВт/м<sup>3</sup>), зміна концентрації бензену в часі є однаковою. Причому, впродовж 30 хв. швидкість процесу в усіх випадках є практично сталою і дорівнює  $1,35 \cdot 10^{-3}$  моль/с·м<sup>3</sup>, а ступінь перетворення не перевищує 39 %. Це відповідає практично такому самому ступеню перетворення бензену за температури 285 К у разі збудження кавітації УЗ-випромінювачем. Тривалість розкладу бензену близько 89 хв. Подальше збільшення потужності струменевого кавітатора за цієї температури не приводило до пришвидшення процесу за одночасного збільшення питомої енергії на його перебіг.

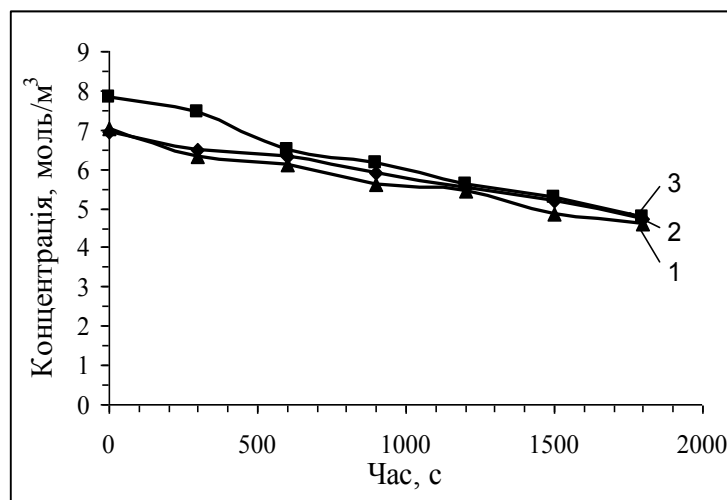


Рис. 3.26. Залежність концентрації бензену від часу у гідродинамічному струменевому кавітаторі;

тиск на вході у кавітатор, МПа: 1 – 0,24; 2 – 0,33; 3 – 0,39;

початкова температура 285 К

Надалі дослідження з розкладу бензену в гідродинамічному струменевому

кавітаторі проводили в адіабатичних умовах за початкових температур 303 і 313 К (рис. 3.27). Перша температура, відповідно до попередньо отриманих з використанням УЗ-випромінювача даних, відповідає оптимальному значенню здійснення кавітаційного розкладу бензену. За другої температури у разі збудження кавітації УЗ-випромінюваннями спостерігали найменші значення швидкості процесу, найбільшу тривалість процесу тощо. Однак у гідродинамічному кавітаторі, хоча й загальний перебіг процесів є схожим, як і в УЗ-кавітаторі, спостерігали деякі відмінності. Зокрема це стосується формування області кавітації, насичення реакційного середовища киснем тощо.

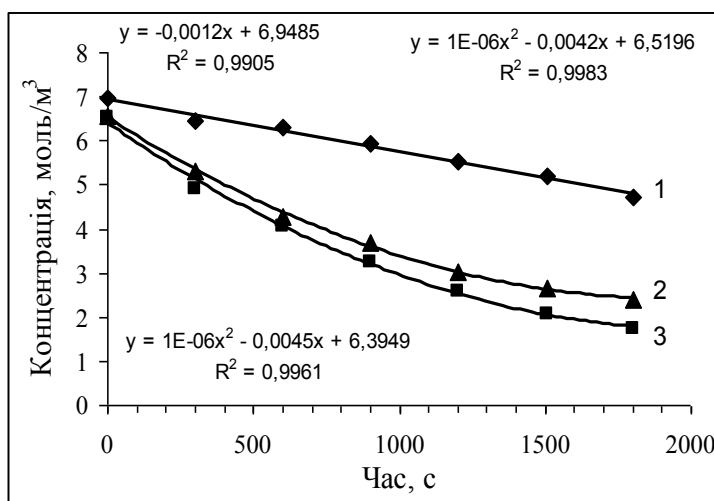


Рис. 3.27. Залежність концентрації бензену від часу у гідродинамічному струменевому кавітаторі;

початкова температура, К: 1 – 285; 2 – 303; 3 – 313;

тиск на вході у кавітатор 0,39 МПа

Як очікували, підвищення температури сприяє збільшенню швидкості та ступеня перетворення бензену. Так, за температури 303 і 313 К початкова швидкість розкладу бензену дорівнювала  $5,33 \cdot 10^{-3}$  і  $4,23 \cdot 10^{-3}$  моль/с·м<sup>3</sup>, що принаймні втричі більше, ніж за температури 285 К. Досягнутий ступінь перетворення впродовж 30 хв. за температури 303 і 313 К дорівнював 73 і 63%

відповідно, а тривалість розкладу становила 57 і 73 хв. (у разі використання УЗ-випромінювача тривалість процесу за 303 і 313 К дорівнювала 46 і 118 хв. відповідно). Більша тривалість процесу в гідродинамічному кавітаторі, порівняно з УЗ-випромінювачем, на 24% може бути зумовлена тим, що питома потужність розклад бензену у ньому дорівнювала  $51,9 \text{ кВт/м}^3$ , тоді як в УЗ-випромінювачі вона становила  $83,3 \text{ кВт/м}^3$  (на 60% більше, ніж у гідродинамічному кавітаторі).

Враховуючи, що початкова температура стічних вод олефінового заводу дорівнює близько  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $323 \text{ K}$ ), тобто її можна легко довести до необхідного значення охолодженням, раціональною можна вважати температуру кавітаційного оброблення водно-органічного середовища  $303 \text{ K}$ .

Попередньо виконаними дослідженнями було показано, що збільшення тиску водного середовища на вході кавітатор спричиняє збільшення потужності, що вноситься у реакційну систему, та коефіцієнта корисної дії кавітатора. Тому було виконано дослідження зі встановлення залежності цих показників від тиску в діапазоні  $0,39 \dots 0,57 \text{ МПа}$  (рис. 3.28).

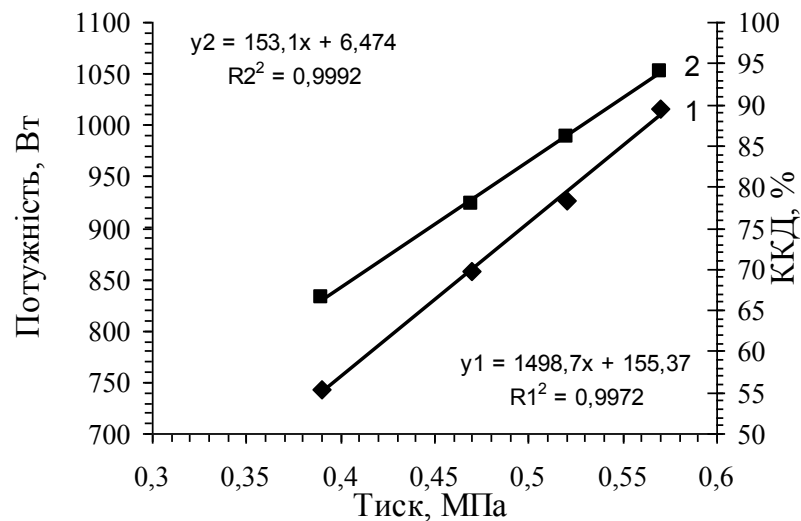


Рис. 3.28. Залежність потужності гідродинамічного кавітатора (1) та його ККД (2) від тиску на вході у кавітатор ( $T_0 = 303 \text{ K}$ )

Збільшення тиску на вході у кавітатор досить відчутно впливає на значення енергії, що вноситься у реакційне середовище та ефективність її використання (збільшення ККД). Тому було встановлено вплив тиску рідини на вході у кавітатор за температури 303 К (рис. 3.29).

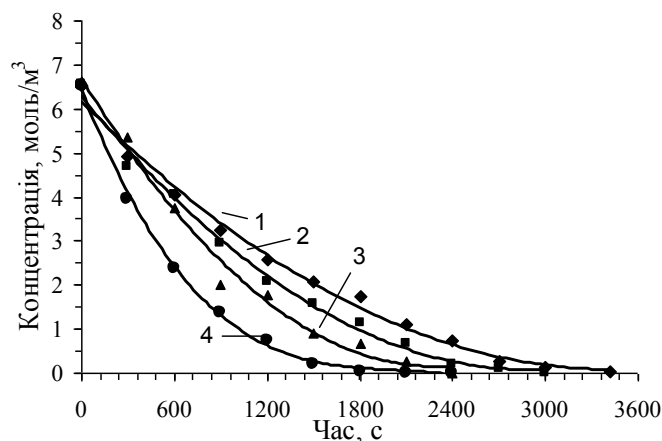


Рис. 3.29. Залежність концентрації бензену від часу за тиску на вході у гідродинамічний кавітатор, МПа:  
1 – 0,39; 2 – 0,47; 3 – 0,52; 4 – 0,57

Збільшення тиску на вході у гідродинамічний кавітатор, тобто підвищення його потужності, спричиняє закономірне зменшення тривалості розкладу бензену (рис. 3.30). Інтегральні витрати енергії на розклад бензену зі збільшенням тиску на вході у гідродинамічний кавітатор від 0,39 до 0,57 МПа зменшується від 25600 до 22500 кДж/моль, тобто приблизно на 14%. Це зумовлено тим, що, найімовірніше, кінетична енергія зіткнення струменів у гідродинамічному кавітаторі повніше використовується для збудження кавітації та розкладу бензену відповідно.

Як було встановлено раніше [146, 147], що введення до водного середовища близько 2% об. повітря (від витрати рідини) сприяє збудженню кавітації. Тому наступні дослідження проводили з введенням до імітату стічної води близько 2% повітря перед насосом подавання імітату в кавітатор. Дослідження проводили за температури 287 К. Встановлено, що приріст ступеня перетворення у разі



введення у реакційне середовище 2% об. повітря становить 8% (46 проти 38% без введення повітря). Це зумовлене двома чинниками. По-перше, за наявності розчинених у водному середовищі газів (у конкретному випадку – головно кисню) інтенсифікується кавітація [146].

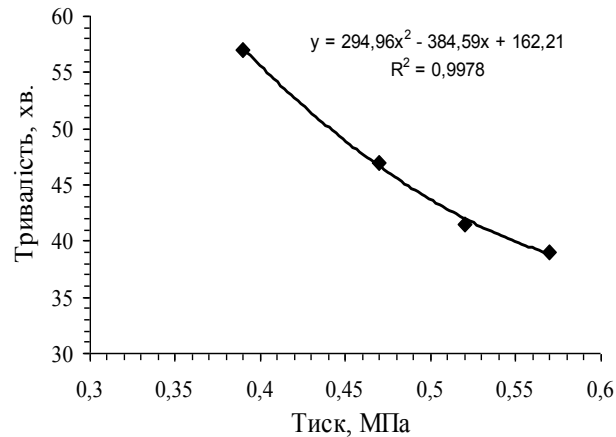


Рис.3.30. Залежність тривалості розкладу бензену від тиску на вході у кавітатор ( $T_0 = 303\text{ K}$ )

По-друге, як відомо, розчинений кисень у кавітаційному полі бере участь в утворенні сполук окисного характеру, зокрема гідрогену пероксиду. Так, було встановлено [148], що внаслідок оброблення води у гідродинамічному кавітаторі впродовж 300 с вміст  $\text{H}_2\text{O}_2$  досягає  $17,41 \cdot 10^{-6}$  кмоль/м<sup>3</sup>, а надалі залишався сталим внаслідок встановлення своєрідної рівноваги «утворення-деструкція» гідрогену пероксиду. Впродовж такого самого часу концентрація  $\text{H}_2\text{O}_2$  у водному середовищі, обробленому УЗ-випромінюваннями, не перевищувала  $8,22 \cdot 10^{-6}$  кмоль/м<sup>3</sup>. На підставі цих даних було сформульовано висновок про те, що ефективність кавітаційного оброблення водного середовища у гідродинамічному кавітаторі є приблизно вдвічі більшою, ніж УЗ-випромінювачем.

Отже, отримані результати підтверджують висловлені вище припущення про істотну роль кисню в перебігу процесу кавітаційного розкладу бензену.

### 3.9. Дослідження розкладу толуену у кавітаційних полях в адіабатичних умовах

Як зазначалось вище, під час піролізу нафтопродуктів чи природного газу поряд з бенzenом утворюється його гомолог – толуен (відношення бензен : толуен у стічних водах дорівнює 6 : 1). Він, як і бензен, погано піддається біодеградації. Тому актуальним було дослідження кавітаційного розкладу толуену.

Можна було очікувати, що толуен також добре піддаватиметься кавітаційному розкладу, оскільки він є хімічно активнішим, ніж незаміщений бензен. Це зумовлено тим, що молекула толуену містить метильну групу, яка спричиняє зміну *p*-електронну густини на атомах Карбону бензенового кільця. Метильна група належить до електродонорних замісників, яка зміщує електронну пару у бік ароматичного ядра. Вона порушує рівномірність розподілу в бензиновому ядрі *p*-електронної хмари і спричиняє збільшення електронної густини у положеннях 2, 4 і 6. Завдяки цьому реакційна здатність толуену, порівняно із незаміщеним бенzenом, підвищується.

Дослідження кавітаційного розкладу толуену апріорі проводили за умов, за яких було досягнуто високі показники розкладу бензену, а саме за потужності УЗ-випромінювання – 10,2 Вт та інтенсивного перемішування; об'єм водно-толуєнної суміші, яку готували аналогічно, як і водно-бензєнну, дорівнював 0,15 дм<sup>3</sup>.

Зміна концентрації толуену в часі під час збудження кавітації в адіабатичних умовах впродовж 30 хв. за інтенсивного перемішування та у ламінарних умовах (рис. 3.31) має дуже схожий характер, як і для бензену. При цьому характер UV-спектра толуену, як і для бензену, в часі не змінюється, а зменшується лише інтенсивність відповідних рефлексів (рис. 3.32). Наявність алкільних груп (зокрема, групи –CH<sub>3</sub>) у бензєнному кільці як замісників призводить до зміщення В-смуги (за класифікацією смуг поглинання Брауде) з тонкою структурою у

довгохвильову область (так зване батохромне зміщення) – від 256 нм (для бензену) до 262 нм (для толуену) (рис. 3.32).

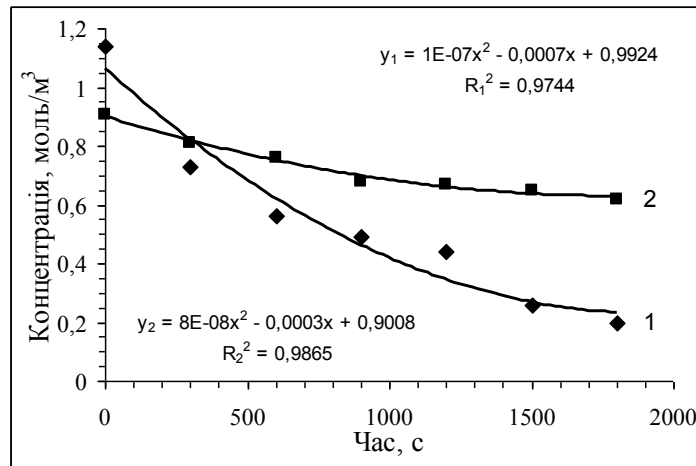


Рис. 3.31. Залежність концентрації толуену від часу:

гідродинамічні умови: 1 – з перемішуванням; 2 – без перемішування  
(адіабатичні умови ( $T_0 = 290$  K); тривалість кавітаційного оброблення – 30 хв.)

При цьому основні смуги поглинання у спектрі толуену характеризуються більш дифузною (розмитою) структурою (рис. 3.32), порівняно із структурою смуг поглинання на початку процесу. У діапазоні 270...900 нм під час розкладу толуену інших областей поглинання, як і у разі бензену, не виявлено. Це свідчить, що під дією кавітації, в основному, відбувається глибока деструкція толуену з його подальшим глибоким окисненням до кінцевих стабільних продуктів –  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Очевидно, що внаслідок кавітаційної та окисної деструкції толуену утворюються проміжні продукти. Однак за час, впродовж якого здійснюють спектрофотометрування відібраних проб реакційного середовища, ці продукти окиснюються за умов досліду до кінцевих стабільних продуктів –  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Висока швидкість перетворення проміжних продуктів зумовлена радикальним характером процесів.

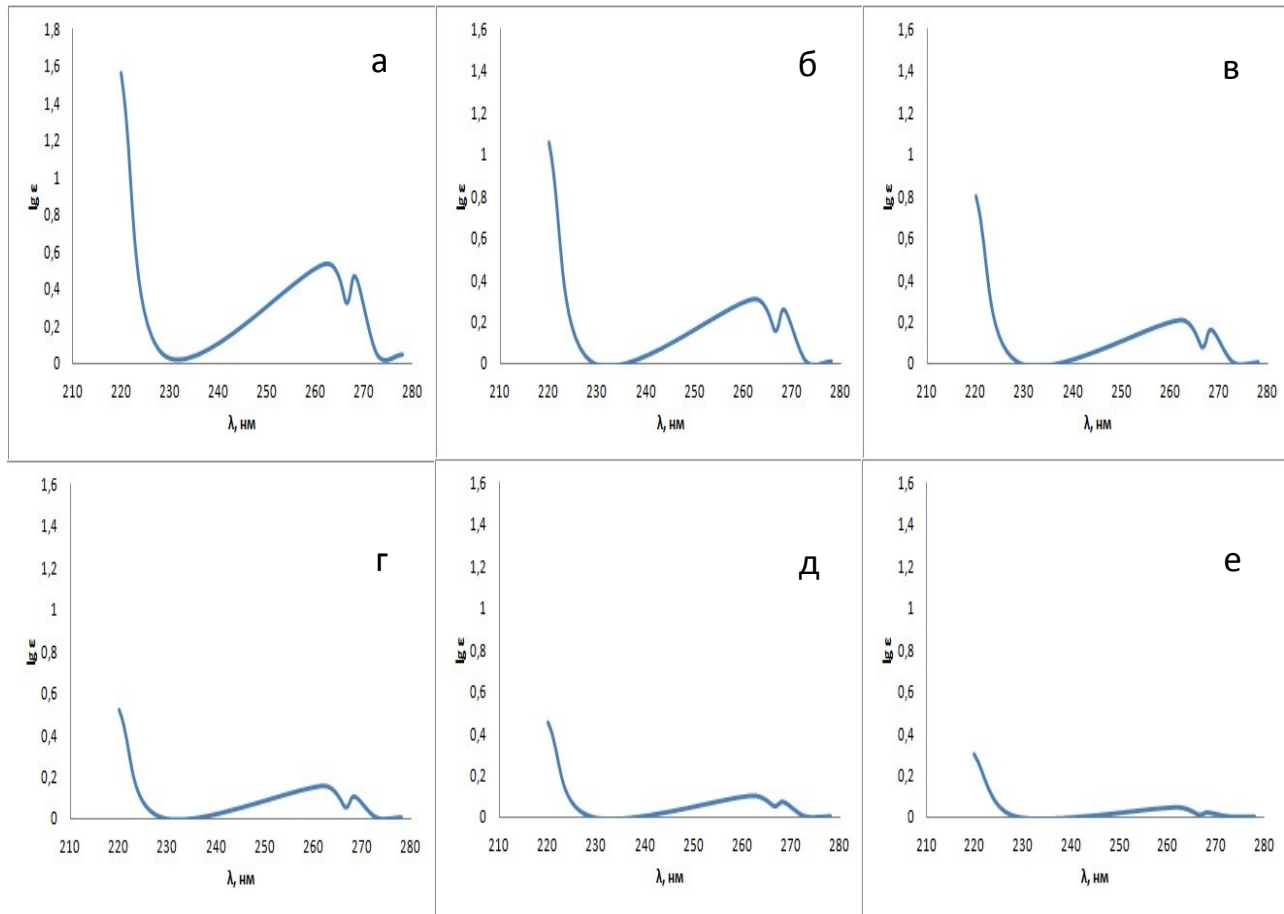


Рис. 3.32. Зміна інтенсивності спектра толуену підчас кавітаційного розкладу; тривалість процесу, хв.: а – 5; б – 10; в – 15; г – 20; д – 25; е – 30

Залежність зміни концентрації толуену під час кавітаційного розкладу за різних гідродинамічних умов, а отже, й інтенсивності підведення кисню в об'єм реакційного середовища, наведено на рис. 3.32.

Початкова швидкість розкладу толуену за перемішування і без нього дорівнює  $1,00 \cdot 10^{-3}$  і  $2,43 \cdot 10^{-4}$  моль/с·м<sup>3</sup> відповідно. Вища більш, ніж у 4 рази швидкість окиснення толуену за перемішування (в умовах інтенсивного перемішування) зумовлена, найімовірніше, інтенсивною абсорбцією кисню. Менша швидкість процесу, порівняно з бенzenом, найімовірніше, зумовлена нижчими початковими концентраціями толуену. Надалі середні швидкості процесу зменшуються всього вдвічі: за перемішування –  $3,42 \cdot 10^{-4}$ ; без

перемішування –  $1,16 \cdot 10^{-4}$  моль/с·м<sup>3</sup>. Ця зміна є значно меншою, ніж у разі бензену ( $2,00 \cdot 10^{-3}$  моль/с·м<sup>3</sup> – за перемішування,  $6,80 \cdot 10^{-4}$  моль/с·м<sup>3</sup> – без перемішування). Більша середня швидкість перетворення толуену, порівняно з бенzenом, ймовірно зумовлена його вищою реакційною здатністю. Впродовж 30 хв. безперервного кавітаційного оброблення реакційного середовища досягнуто таких ступенів перетворення (%): 82 – з перемішуванням та 32 – без перемішування.

Тривалість розкладу й окиснення толуену до досягнення ГДК у разі перемішування (величина  $Re > 12000$ ) становила 47 хв., а без перемішування – близько 133 хв. (у разі бензену відповідна тривалість процесів дорівнювала 67 і 132 хв. відповідно). Менша тривалість процесу розкладу толуену в турбулентних умовах, ймовірно, пояснюється більшою середньою швидкістю процесу, порівняно з бенzenом, завдяки його вищій реакційній здатності.

Подібна тривалість процесів розкладу бензену й толуену є важливою для забезпечення необхідного ступеня їх знешкодження під час здійснення кавітаційного оброблення стічних вод олефінового виробництва.

Під час дослідження розкладу бензену було встановлено, що за тривалості кавітаційного оброблення середовища впродовж 10...15 хв. (режим кавітаційного ініціювання процесу) інтенсивність процесу була вищою, ніж за 30 хв. Тому надалі досліджували розклад толуену після кавітаційного ініціювання процесу впродовж 15 хв. з подальшою експозицією реакційної суміші за різних гідродинамічних умов: перемішування у турбулентному режимі та без перемішування. Результати досліджень подано на рис. 3.33. Початкова швидкість розкладу толуену в кавітаційних полях за обох гідродинамічних умов є практично однаковою ( $1,1 \cdot 10^{-3}$  моль/с·м<sup>3</sup>). Надалі внаслідок витрачання розчиненого кисню за відсутності перемішування реакційного середовища середня швидкість розкладу толуену зменшується на порядок і дорівнює  $1,94 \cdot 10^{-4}$  моль/с·м<sup>3</sup>. Натомість під час

перемішування створюються умови для сорбції кисню з повітря.

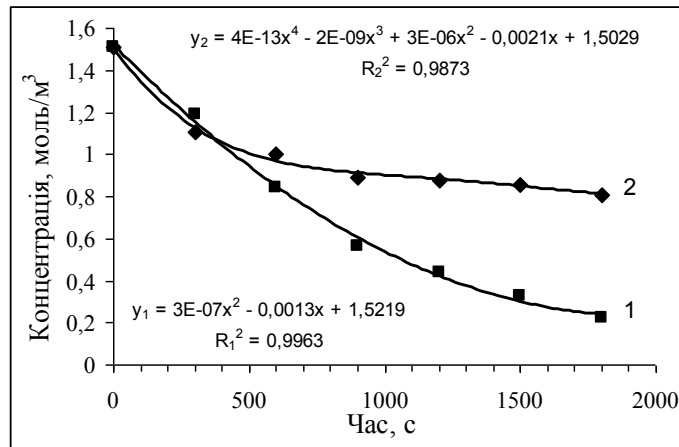


Рис. 3.33. Залежність концентрації толуену від часу в режимі кавітаційного ініціювання впродовж 15 хв. за різних гідродинамічних умов:

1 – під час перемішування; 2 – без перемішування

Це забезпечує доволі високу швидкість розкладу толуену –  $6,65 \cdot 10^{-4}$  моль/с·м<sup>3</sup>, яка всього в 1,6 разів нижча, ніж на початкових стадіях процесу. У разі розкладу бензену така зміна швидкості була більшою, ніж у 4 рази.

Впродовж 30 хв. за одночасної дії кавітації й перемішування ступінь перетворення толуену сягав 80%, а без інтенсивного надходження кисню – 46. Загалом тривалість процесу до досягнення ГДК толуену за перемішування й без нього дорівнювала близько 45 і 91 хв. відповідно. Практично однакову інтенсивність перетворення толуену в режимах ініціювання та у стаціонарному, на відміну від бензену, можна пояснити його більшою реакційною здатністю.

Отримані результати однозначно підтверджують роль кисню в процесах кавітаційного очищення стічних вод від сполук аренового ряду, а також свідчать, що тривалість розкладу толуену є сумірною з тривалістю розкладу бензену, отже, не лімітуватиме технологічний процес очищення стічних вод.

### 3.10. Дослідження кавітаційного розкладу толуену в ізотермічних умовах

Вище було показано, що за адіабатичних умов тривалість розкладу толуену за його початкової концентрації  $1,3 \dots 1,4$  моль/м<sup>3</sup> є приблизно такою самою, як і розклад бензену. Процес знешкодження стічних вод олефінового заводу доцільно проводити за сталого температурного режиму, оскільки він є безперервним. Тому необхідно було дослідити процес кавітаційного знешкодження толуену в ізотермічних умовах за таких самих температур, як і бензену.

Залежність концентрації толуену від часу за температур 290 К (режимі ініціювання), та 289, 303, 313 і 323 К (стаціонарний режим кавітації), а також у разі ініціювання процесу впродовж 10 хв. наведено на рис. 3.34 і 3.35 відповідно.

Загальний характер зміни концентрації толуену за стаціонарного збудження кавітації та в режимі ініціювання процесу кавітацією є аналогічний до зміни концентрації бензену за відповідних умов здійснення процесу (розд. 3.5). Найвища швидкість процесу за стаціонарного збудження та в режимі ініціювання спостерігається за температури 323 К, а найнижча, як і для бензену, – за температур 289 та 290 К (табл. 3.2).

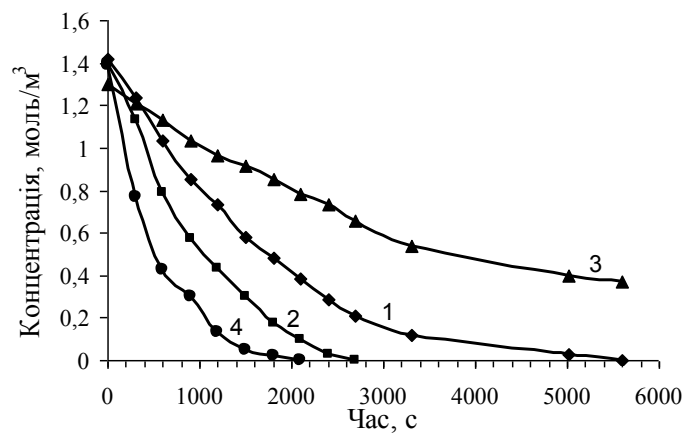


Рис. 3.34. Залежність концентрації толуену ( $C$ , моль/м<sup>3</sup>) в імітаті стічних вод від часу ( $\tau$ , с) у стаціонарному режимі збудження кавітації за температури реакційної системи, К: 1 – 290; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 323

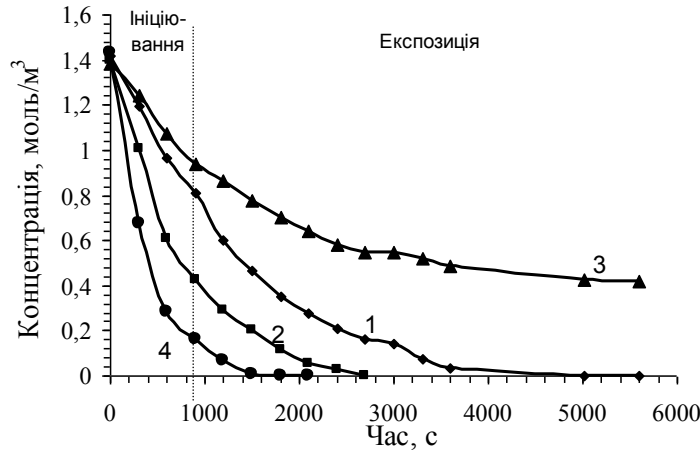


Рис. 3.35. Залежність концентрації толуену ( $C$ , моль/м³) в імітаті стічних вод від часу ( $\tau$ , с) в режимі ініціювання реакції впродовж 600 с за температури, К:

1 – 289; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 323

Значення константи швидкості перетворення толуену за різних умов збудження кавітації у реакційному середовищі наведено у таблиці 3.2.

Таблиця – 3.2 Значення константи швидкості перетворення толуену за різних умов

Температура, К	Константа швидкості ( $k \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup> )	
	у стаціонарному режимі збудження кавітації	у режимі ініціювання реакції
289 (290)*	5,07	5,70
303	8,25	11,01
313	2,10	3,35
323	13,60	16,51

\* у режимі ініціювання реакції

Як видно табл. 3.1 і 3.2, константа швидкості розкладу толуену у більшості випадків (окрім за температури 303 К у режимі ініціювання процесу) має більші значення, ніж під час розкладу бензену. Особливо це спостерігається за температур 286...290 і 323 К, тобто за тих температур, за яких швидкість процесу



розкладу толуену є порівняно низькою. Так, в області нижчих температур константа швидкості розкладу толуену в режимах стаціонарного збудження кавітації та ініціювання процесу є відповідно у 4 та 3 рази більшою, ніж для бензену. За температури 313 К, коли спостерігається аномальний спад швидкості процесу ароматичних сполук, значення констант швидкості розкладу толуену є у 7,5 та 5,2 рази більшими, ніж у разі розкладу бензену в режимі стаціонарного збудження кавітації та ініціювання відповідно. Отримані дані можна пояснити, як і прогнозували, вищою реакційною здатністю толуену порівняно з бенzenом.

Експериментально встановлена тривалість розкладу толуену за температури 303 К має дуже схожий характер, як і для бензену (рис. 3.36). Але тривалість процесу розкладу толуену за температури 313 К, на відміну від бензену, у режимі ініціювання виявилась більшою майже у 1,5 раз, ніж під час стаціонарного збудження кавітації.

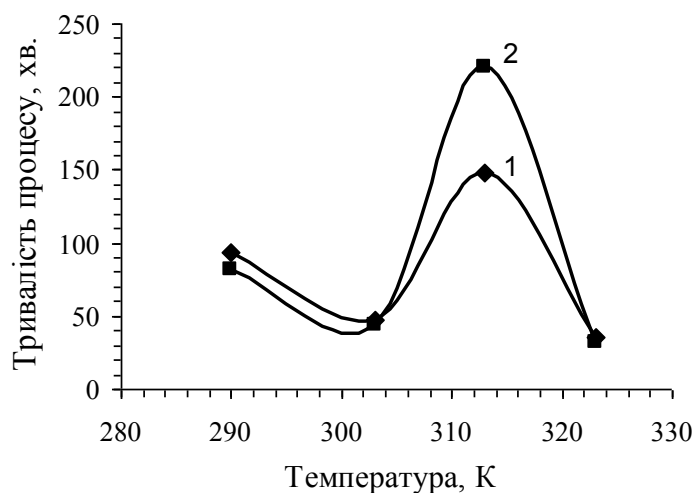


Рис. 3.36. Залежність тривалості розкладу толуену до досягнення ГДК від температури здійснення процесу:

режим процесу (ізотермічний): 1 – стаціонарний; 2 – ініціювання (10 хв.)

За інших температур (286...290, 303, 323 К) тривалості процесу за обох режимів збудження кавітації відрізняються незначно – від до 8,5...13,3 %.

Значення питомих енерговитрат на розклад толуену до досягнення ГДК наведено у табл. 3.3.

Таблиця – 3.3 Питомі енерговитрати на розклад толуену за різних умов

	Питомі енерговитрати за температури, кДж/моль			
Режим здійснення процесу	289 (290)	303	313	323
Стаціонарний	270000	137000	464500	102700
Ініціювання	28700	29100	29400	29350

Очевидно, що питомі енерговитрати на розклад толуену мають схожу залежність від температури здійснення процесу, як і для бензену, але за абсолютним значенням є вищими. Причому ці витрати корелюють з початковою концентрацією толуену. Отже, за низьких початкових концентрацій ароматичних сполук, так само, як і у разі зменшення їх концентрації під час розкладу, дедалі більша частка енергії, що генерується кавітатором, витрачається непродуктивно, тобто на побічні процеси. Тому надалі досліджували розклад толуену після змішування кавітаційно обробленої водно-толуєнної суміші з необробленою.

Грунтуючись на результатах, отриманих під час дослідження розкладу бензену внаслідок змішування кавітаційно обробленого середовища із вихідним, а також враховуючи високу реакційну здатність толуену дослідження проводили лише за низького вмісту (0,75 і 1,0 %) кавітаційно обробленого водно-толуєнного середовища у його суміші із необробленим. Залежність концентрації толуену від часу за різного вмісту попереднього обробленого імітату стічних вод у суміші з необробленим наведено на рис. 3.37. За вмісту толуену 1,0% тривалість процесу становить близько 55 хв. тобто практично такий самий, як і для бензену.

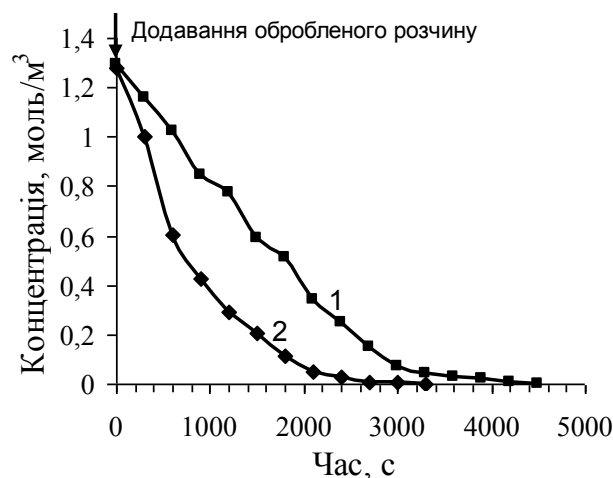


Рис. 3.37. Залежність концентрації толуену від часу після змішування кавітаційно обробленого (КОІ) та необробленого вихідного імітату (НВІ) (момент введення обробленого імітату показано стрілкою);  
вміст КОІ у суміші, %: НВІ: 1 – 0,75; 2 – 1,0

Зі зменшенням вмісту попередньо обробленого імітату до 0,75% тривалість процесу збільшується на ~30% – до 70...75 хв. Отримані дані підтверджують, що зі зменшенням початкової концентрації за різних умов здійснення кавітаційного розкладу толуену швидкість процесу, а відповідно його тривалість, збільшуються.

### 3.11. Ймовірний механізм кавітаційного розкладу сполук аренового ряду

Отримані результати експериментальних досліджень та наявної у літературі інформації дали змогу запропонувати ймовірний механізм глибокого кавітаційного розкладу бензену та його гомологів.

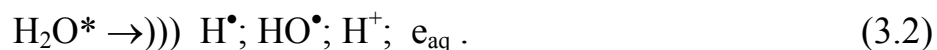
Схематично цей процес можна зобразити такими послідовними стадіями: 1) генерування первинних продуктів сонолізу води, у т.ч. з окисними властивостями; 2) утворення окисників внаслідок взаємодії первинних продуктів сонолізу як між собою; 3) утворення продуктів за рахунок взаємодії первинних продуктів сонолізу води з органічними сполуками або їх фрагментами, що утворились внаслідок

кавітаційної деструкції; 4) окиснення (мінералізація) органічних сполук з утворенням стабільних продуктів –  $\text{CO}_2$  і води.

У досліджуваній реакційній системі середовищем є вода. Тому внаслідок кавітаційних процесів, перш за все, буде відбуватись соноліз води. Під дією акустичних випромінювань УЗ-діапазону молекули води переходять у збуджений стан

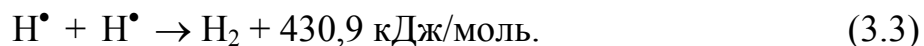


а потім розкладаються – утворюється низка проміжних продуктів. Їх вихід визначається складом середовища, кількістю внесеної у середовище енергії тощо. Цей процес у загальному випадку зображують брутто-схемою [137]



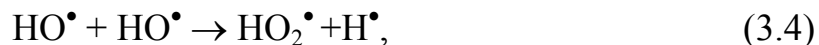
Одночасно може відбуватись розклад сполук, для яких характерна мала енергія зв'язків, зокрема тих, що містять бензенові групи; наприклад, для ароматичних кілець  $E_{\text{Ar}} = 205$  кДж/моль.

Атоми Гідрогену, яким притаманна дуже високі реакційна і міграційна здатність, легко молекуляризуються



Завдяки великому тепловому ефекту в систему вноситься значна кількість теплової енергії.

Внаслідок рекомбінації гідроксильних радикалів можливе утворення ряду продуктів з окисними властивостями, зокрема гідропероксидний радикал, атомарний Оксиген, гідрогену пероксид:



У разі створення значної площі контакту з повітрям водне середовище

інтенсивно абсорбує кисень, який, дифундуючи у зону кавітації, частково деструктує

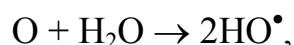


Атомарний Оксиген за участю молекул середовища (М), передусім води, які відіграють роль своєрідного теплоносія, взаємодіє з молекулярним киснем з утворенням озону



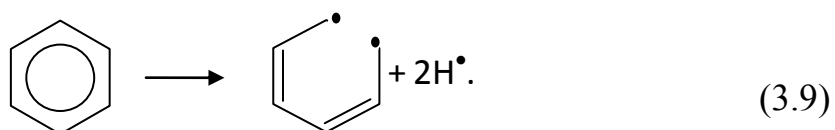
Утворення озону є сильно екзотермічним процесом, завдяки якому в реакційне середовище вноситься певна кількість теплової енергії.

Щойно утворений атомарний Оксиген володіє підвищеним запасом енергії, тому може взаємодіяти з молекулами середовища, зокрема збудженими, з утворенням гідроксильних радикалів

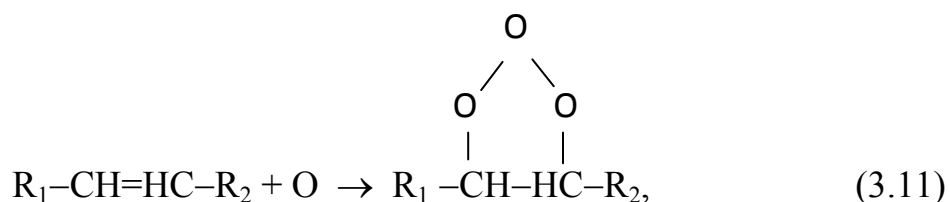
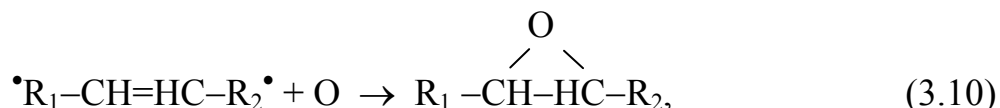


які продовжують розвиток радикальних процесів у водному середовищі.

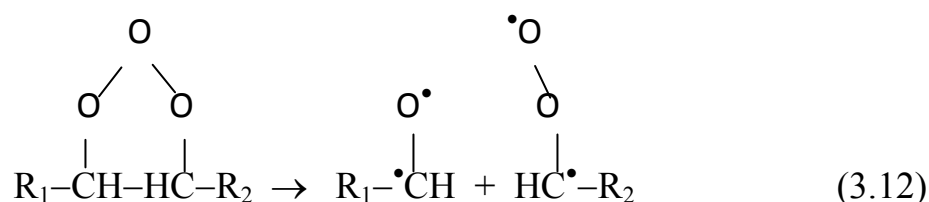
У зоні кавітації також деструктують ароматичні речовини, які характеризуються невеликою енергією зв'язку в бензеновому кільці— близько 150 кДж/моль.



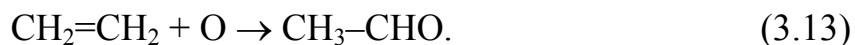
Утворений бірадикал легко перетворюється на нестійкі проміжні сполуки з мостиковою структурою [149] або озоніди, які є дуже сильними окисниками:



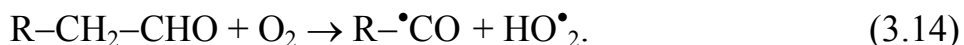
Озоніди дуже легко деструктують з утворенням бірадикалів



Останні деструктують з утворенням CO і CO<sub>2</sub>, а лінійні фрагменти, що залишились, можуть, взаємодіючи з атомарним Оксигеном, утворювати альдегіди [137], наприклад,



Одним з найімовірніших напрямів перетворення альдегідів є взаємодія з молекулярним киснем



Ця реакція сприяє розвитку радикальних процесів, але ймовірність її перебігу залежить, передусім, від концентрації кисню в середовищі. Ймовірно, що саме завдяки перебігу цієї реакції за інтенсивного підведення кисню до реакційного середовища відбувається глибоке окиснення ароматичних сполук після припинення збудження кавітації.

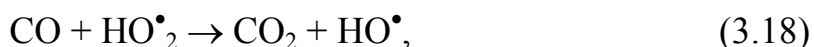
Можливий розклад альдегідів безпосередньо під час кавітації



Радикал R-•CO може перетворюватись на стабільні продукти: спочатку у кавітаційному полі деструктує

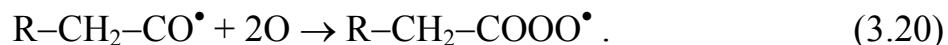


а потім окисняється до CO<sub>2</sub> за вдяки взаємодії з численними радикалами:

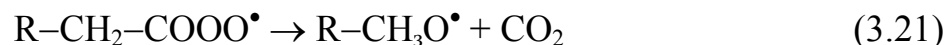




Глибоке окиснення ацильних радикалів можливе також і через стадію взаємодії з атомарним Оксигеном, гідропероксидним радикалом або киснем з утворенням проміжних надпероксидних радикалів, наприклад,



Надпероксидні радикали є дуже нестійким і розпадається з утворенням  $\text{CO}_2$



з утворенням радикалу, завдяки чому процес продовжується.

За наведеним вище ймовірним механізмом поступово відбувається глибоке окиснення атомів Карбону та Гідрогену ароматичних органічних сполук, які містяться у стічних водах, до  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  – кінцевих стабільних продуктів, які зумовлюють зниження величини ХСК середовища.

### Висновки до розділу

На підставі виконаних досліджень можна сформулювати такі головні висновки:

- 1) під дією кавітаційного оброблення відбувається поступове глибоке окиснення бензену до стабільних кінцевих продуктів –  $\text{CO}_2$  і води, а не його деструкція з накопиченням у середовищі відповідних органічних фрагментів;
- 2) ефективне перетворення бензену під дією кавітації можливе лише у разі підведення до реакційного середовища кисню;
- 3) у разі ініціюванні процесу окиснення бензену (збудження кавітації протягом певного проміжку часу з подальшим проведенням процесу без накладання кавітаційних полів), інтенсивність зміни його концентрації в часі є більшою, ніж за постійної дії УЗ-випромінювання. Після припинення збудження кавітації у реакційній системі, процес окиснення бензену продовжується. Значення констант швидкості процесу розкладу бензену для режиму ініціювання

реакції приблизно у 2,2...2,4 рази більші від аналогічних для стаціонарного режиму;

4) внаслідок збудження кавітації впродовж певного часу (режим ініціювання) у водно-бензеньному середовищі ініціюються радикальні процеси, що відбуваються за ланцюговим механізмом;

5) з метою запобігання непродуктивних витрат підведеної до середовища енергії (утворення газових нанобульшок (бабстонів) та їх коалесценцію з формуванням кластерів, для яких характерна механо- і дифузійна стабільність), процес кавітаційного оброблення доцільно здійснювати за температур, нижчих або вищих від 313 К (у досліджуваному діапазоні – це 303 і 323 К);

6) зменшення енерговитрат на розклад ароматичних сполук (бензену та толуену) можна досягнути додаванням попередньо кавітаційно оброблених стічних вод до необроблених;

7) здійснення розкладу бензену у гідродинамічному струменевому кавітаторі дає змогу зменшити витрати енергії за рахунок вищої енергетичної ефективності збудження кавітації, порівняно з УЗ-випромінювачем.



## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ ОКИСНЕННЯ БЕНЗЕНУ РОЗЧИНАМИ НАТРІЮ ГІПОХЛОРИТУ У КАВІТАЦІЙНИХ ПОЛЯХ

Органічним сполукам, зокрема ароматичним, що містяться в стічних водах олефінового виробництва, притаманні відновні властивості. Саме тому вони можуть окиснятись, як показано у попередньому розділі, продуктами сонолізу води, що виявляють окисні властивості. На ВАТ «Карпатнафтохім», в якому функціонує виробництво олефінів, де й утворюються стічні води з доволі високим вмістом ароматичних сполук, поруч розташоване виробництво каустичної соди і хлору. У цьому виробництві утворюються стічні води, які, по-суті, є низько концентрованими некондиційними розчинами натрію гіпохлориту. Очевидно, що ці стічні води не можна скидати у довкілля чи в біологічні очисні споруди, бо натрію гіпохлорит належить до сильних окисників. Він спричинятиме деградацію біоценозів природних водойм або очисних споруд. Зараз гіпохлоритні стічні води знешкоджують у дві стадії. На першій здійснюють термічний розклад гіпохлоритів за присутності сульфатів міді та нікелю як каталізаторів. Для нагрівання цих стічних вод використовують гостру водяну пару. Тривалість цієї стадії знешкодження гіпохлоритів становить 8-10 год. Через значне здорожчання вартості енергоносіїв, у тому числі й водяної пари, різко зросла собівартість знешкодження гіпохлоритних стічних вод. На другій стадії залишкові кількості натрію гіпохлориту відновлюють за допомогою розчину натрію тіосульфату, який належить до сильних відновників. Організація цієї стадії також потребує певних витрат.

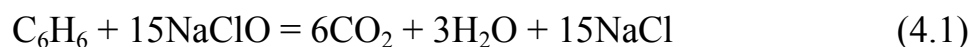
Враховуючи, що ароматичні сполуки у стічних водах олефінового заводу окиснюються продуктами сонолізу води, було запропоновано інтенсифікувати процес окиснення натрію гіпохлоритом. Підставою для цього було те, що розчини

натрію гіпохлориту є лужними, тому розклад гіпохлориту відбувається за кисневим механізмом, тобто з виділенням молекулярного кисню. Тому, враховуючи, що два виробництва (олефінів та каустичної соди і хлору) розташовані поруч, було доцільно провести дослідження з окиснення бензену натрію гіпохлоритом за умови збудження в реакційному середовищі кавітації.

Дослідження проводили на установці, наведеній на рис. 2.1.

#### **4.1. Дослідження впливу співвідношення бензену та натрію гіпохлориту на кавітаційний розклад бензену**

Теоретично для повної мінералізації бензену внаслідок його окиснення натрію гіпохлоритом (НГХ) за брутто-реакцією



для окиснення 1 моля бензену необхідно 15 моль НГХ (93,75 % мольн.). За концентрації бензену  $0,65 \text{ г/дм}^3$  ( $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ ) для його повного окиснення (в  $1 \text{ дм}^3$ ) необхідно  $9,39 \text{ г}$  ( $247 \text{ см}^3$ ) НГХ (за його концентрації у стічних водах цеху виробництва хлору і каустичної соди  $38 \text{ г/дм}^3$ ). Тобто об'ємне співвідношення розчинів повинне становити

$$V(\text{C}_6\text{H}_6):V(\text{НГХ}) = 1:0,25 \text{ (20\% НГХ)}.$$

Однак під час проведення досліджень за вказаних співвідношень між водними розчинами бензену та НГХ виявилось, що УФ-спектр НГХ за інтенсивністю значно перевищує УФ-спектр бензену і повністю його перекриває (рис. 4.1). У цьому разі визначити навіть початковий вміст бензену не можливо. Тому дослідження проводили, додаючи розчин НГХ до розчину бензену порціями так, щоб чітко фіксувався максимум поглинання на спектрі бензену в області  $264 \text{ нм}$ . За об'єму розчину бензену  $100 \text{ см}^3$  до нього порційно додавали по  $2,5 \text{ см}^3$  розчину НГХ зі вказаними вище

концентраціями. Кожну наступну порцію розчину НГХ додавали до реакційного середовища після припинення реакції, про що свідчило досягнення сталої величини окисно-відновного потенціалу середовища.

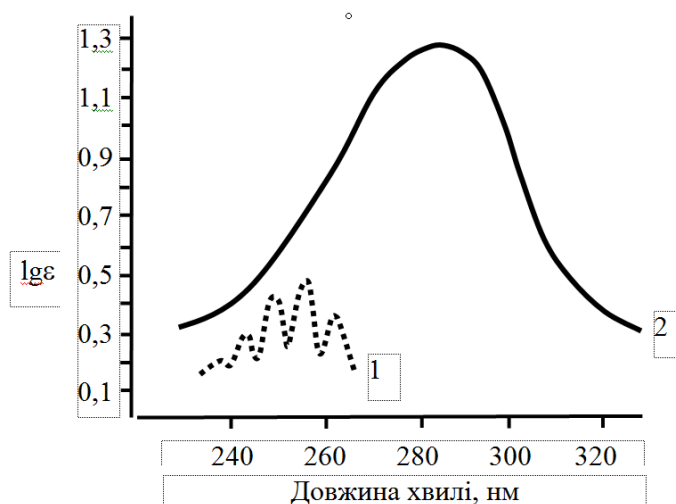


Рис.4.1. Співвідношення УФ-спектрів компонентів реакційної суміші за мольного співвідношення  $C_6H_6 : НГХ = 1 : 15$ ;  
компоненти: 1 – бензен; 2 – НГХ

Встановлено, що практично повне перетворення (мініералізація) бензену досягається за мольного відношення  $C_6H_6 : НГХ$  5...5,5, що у 2,7...3,0 рази менше, ніж необхідно теоретично (рис. 4.2). Це означає, що окиснення бензену відбувається не тільки внаслідок його взаємодії з натрію гіпохлоритом, але й за рахунок кавітації.

Необхідно відмітити, що за присутності НГХ загальна тривалість окиснення бензену є значно меншою, ніж лише під дією кавітації за присутності в системі кисню (розд. 3). Цікаво, що тривалість взаємодії натрію гіпохлориту з бенzenом (про закінчення процесу судили за досягненням сталою значення редокс-потенціалу реакційного середовища) після додавання кожної наступної порції розчину НГХ, тобто у разі постадійного збільшення відношення  $C_6H_6 : НГХ$ , спочатку дещо зростає, а потім зменшується (рис. 4.3).

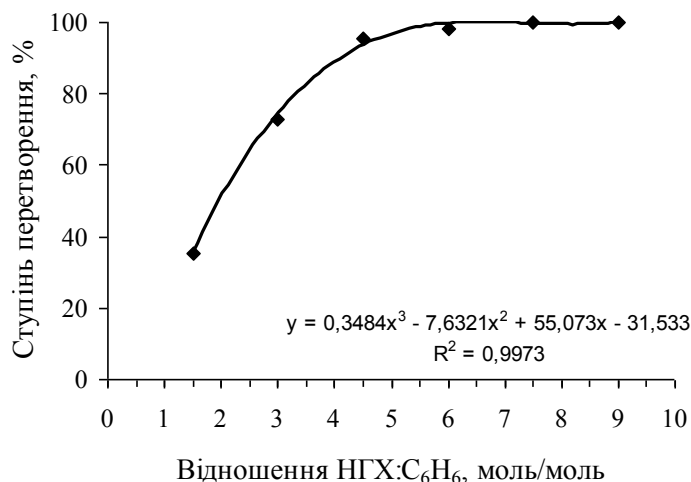


Рис. 4.2. Залежність ступеня перетворення бензену від мольного відношення NaClO: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> в адіабатичних умовах (T<sub>0</sub> = 296 K)

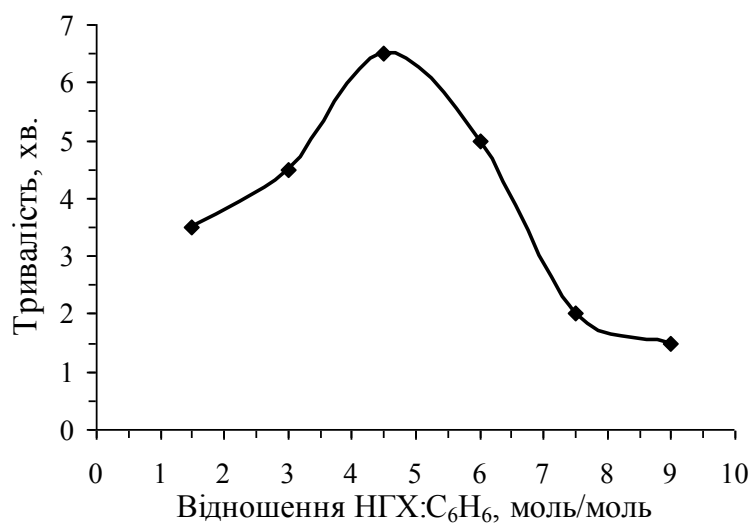


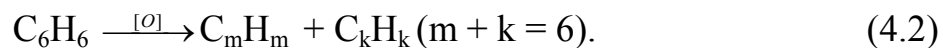
Рис. 4.3. Залежність тривалості кожного періоду окиснення бензену від мольного відношення NaClO: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> золу в адіабатичних умовах (T<sub>0</sub> = 296 K)

Так, після додавання першої порції розчину НГХ тривалість процесу дорівнює близько 3,0...3,5 хв.; після додавання другої порції – 4,0...4,5; третьої – 6,0...6,5; четвертої – 4,5...5,0. Після додавання п'ятої та шостої порцій значення ОВП встановлювалось впродовж всього 1,5...2,0 хв., що свідчило про практично

повне припинення процесу взагалі. Точно зафіксувати тривалість кожного періоду взаємодії доволі складно через інерційність встановлення окисно-відновного потенціалу реакційного середовища. Загальна тривалість процесу кавітаційного окиснення бензену натрію гіпохлоритом дорівнювала близько 18...19 хв.

Збільшення тривалості процесу при збільшенні відношення НГХ до  $C_6H_6$  від 1,5 до 4,5 можна пояснити тим, що внаслідок взаємодії між обома сполуками їх концентрації зменшуються. Відповідно швидкість хімічної реакції зменшується, а тривалість процесу – збільшується. Надалі зі збільшенням відношення НГХ до  $C_6H_6$  понад 4,5 швидкість процесу різко зростає через істотне збільшення надлишку одного з реагентів, а саме, натрію гіпохлориту. При цьому тривалість процесу істотно зменшується. Про особливості взаємодії бензену з натрію гіпохлоритом під дією кавітації свідчить зміна ОВП реакційного середовища у часі залежно від відношення  $NaClO: C_6H_6$  (рис. 4.4).

Зразу після додавання першої порції розчину НГХ, за якої відношення  $NaClO: C_6H_6 = 1,5:1$ , тобто кількість НГХ становить всього 10% від стехіометричного щодо реакції (4.1); Початкове значення ОВП середовища за цього співвідношення дорівнює близько 430 мВ. Воно зберігається впродовж близько 15-20 с, що може свідчити про наявність деякого індукційного періоду процесу. Він, ймовірно, зумовлений двома головними чинниками. По-перше, цього часу є недостатньо для внесення необхідної кількості енергії під час дії УЗ-випромінювача у реакційне середовище, яка б спричинила розклад бензену. По-друге, у лужному середовищі, яке виникає після додавання натрію гіпохлориту до розчину бензену, хімічна стійкість  $NaClO$  зростає. Надалі відбувається зменшення ОВП системи, що зумовлене витрачанням натрію гіпохлориту головню на окисну деструкцію бензену, яку схематично можна зобразити рівнянням [150]



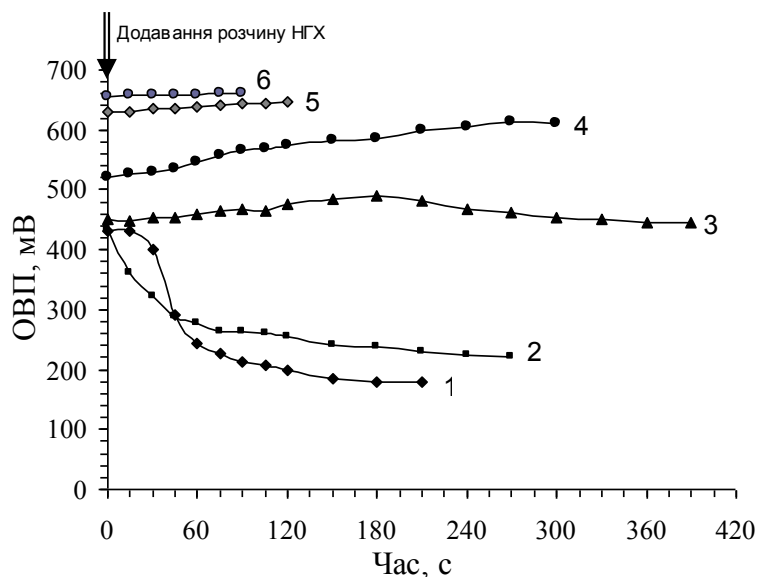


Рис. 4.4. Залежність значення ОВП від часу за потужності  
УЗ-випромінювання 10,2 Вт за співвідношень NaClO: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, моль/моль:  
1 – 1,5; 2 – 3,0; 3 – 4,5; 4 – 6,0; 5 – 7,5; 6 – 9,0  
(момент додавання розчину НГХ показано стрілкою)

При цьому, очевидно, концентрація органічних фрагментів у середовищі зростає. Отже, активності окисників та відновників, що визначають редокс-потенціал реакційної системи згідно з рівнянням Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (4.3)$$

де  $E$  – електродний потенціал системи;  $E^0$  – стандартний електродний потенціал;  $R$  – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль·К));  $T$  – абсолютна температура;  $F$  – число Фарадея (96485,3 Кл·моль<sup>-1</sup>);  $n$  – кількість електронів, які беруть участь в електрохімічному процесі;  $a_{Ox}$  та  $a_{Red}$  – активності окисної та відновної форм у редокс-системі відповідно, які пропорційні концентраціям; зменшуються й зростають відповідно.

Після досягнення сталого значення ОВП вважали, що взаємодія між NaClO і бенzenом практично припинилась. На рис. 4.4. зміну ОВП обмежили тим часом,

коли було досягнуто його стале значення, хоча під час дослідів визначення величини редокс-потенціалу проводили ще впродовж 2-3 хв., щоб пересвідчитись про припинення взаємодії бензену з  $\text{NaClO}$ . Після 2-3 хвилин експозиції спостерігали зміну ОВП середовища але вже внаслідок сонолізу води, що було встановлено під час проведення холостого дослідів.

Після додавання наступної порції розчину  $\text{NaClO}$  і досягнення співвідношення  $\text{NaClO}:\text{C}_6\text{H}_6 = 3:1$  індукційного періоду не спостерігали – ОВП зразу починав зменшуватись завдяки тому, що у середовищі після додавання першої порції  $\text{NaClO}$  вже були присутні фрагменти деструкції (кавітаційної та окисної) бензену (переважно радикальної природи) та продукти сонолізу води. Кінцеве значення ОВП середовища було дещо більшим, ніж у попередньому випадку, ймовірно за рахунок часткової мінералізації органічних сполук (бензену чи його фрагментів).

Після досягнення відношення  $\text{NaClO}:\text{C}_6\text{H}_6 = 4,5:1$  редокс-потенціал системи спочатку дещо зростав впродовж 3...3,5 хв., ймовірно внаслідок окиснення залишків органічних сполук, яким притаманні відновні властивості, а потім – зменшувався через витрачання  $\text{NaClO}$ . Кінцеве значення ОВП середовища, що дорівнювало 445 мВ свідчило про виникнення у середовищі окисних умов.

За подальшого введення у реакційне середовище розчину  $\text{NaClO}$  значення ОВП зросло до понад 600 мВ. Тобто у системі сформувались виражені окисні умови, що свідчило про практично повне окиснення органічних сполук (рис. 4.4).

Про практично повне припинення процесу взаємодії бензену з натрію гіпохлоритом свідчить зростання значення редокс-потенціалу системи зі збільшенням мольного відношення НГХ до бензену (рис. 4.5).

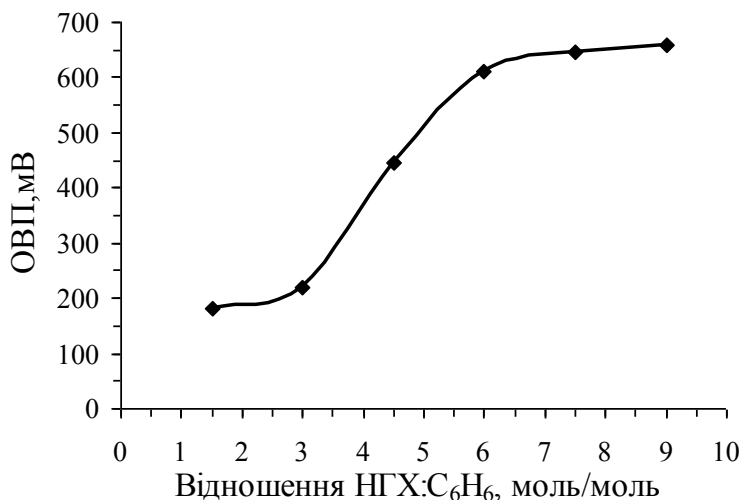


Рис. 4.5. Залежність величини ОВП системи  $\text{NaClO}-\text{C}_6\text{H}_6$  від мольного відношення  $\text{NaClO}:\text{C}_6\text{H}_6$  в адіабатичних умовах ( $T_0 = 296 \text{ K}$ ); потужність УЗ-випромінювання 10,2 Вт

Характер кривої, наведеної на рис. 4.5, є схожим на звичку криву окисно-відновного титрування. Однак стрибок потенціалу не такий різкий, як у типових випадках, коли відбувається взаємодія сильного окисника із сильним відновником. Це, ймовірно, зумовлене тим, що, по-перше, бензен є порівняно слабким відновником; по-друге, після додавання розчину  $\text{NaClO}$ , який має рН близько 11,5, рН реакційного середовища набуває значень 10,0...10,2. У лужному розчині окисні властивості, як відомо, проявляються у меншій мірі, тому й натрію гіпохлорит виступає дещо слабшим окисником.

Як видно з рис. 4.4., стрибок потенціалу, тобто точка еквівалентності, спостерігається за відношення  $\text{NaClO}$  до  $\text{C}_6\text{H}_6$   $4,5 \pm 0,1$ . Це означає, що на окиснення бензену необхідно натрію гіпохлориту приблизно у 3,3 разів менше, ніж за стехіометрією реакції 4.1 (за вказаних вище концентрацій водних розчинів бензену та  $\text{NaClO}$ ).

Отримані результат можна пояснити тим, що у досліджуваній системі натрію гіпохлорит бере участь одночасно у декількох процесах. По-перше, він сам



може відігравати роль окисника, оскільки у лужному середовищі його ОВП дорівнює близько 600 мВ, а редокс-потенціал розчину бензену становить 210 мВ. По-друге, під впливом кавітаційних явищ відбувається деструкція [139] НГХ з утворенням атомарного кисню, оскільки у лужному розчині розклад  $\text{NaClO}$  відбувається, аналогічно, як і під дією теплової енергії, за так званим кисневим механізмом, тобто з виділенням кисню [139] за брутто-рівнянням



Цей процес відбувається стадійно. Спочатку гіпохлорит-іон розкладається з утворенням атомарного кисню



який може молекуляризуватись



а надалі утворювати озон



де  $\text{M}$  – будь-яка частинка (молекула середовища).

Атомарний кисень є сильнішим окисником, ніж  $\text{NaClO}$ , тому він може брати участь в окисненні бензену.

Вказані процеси можуть сприяти окисненню бензену, але вони не пояснюють зменшення витрати  $\text{NaClO}$  щодо стехіометрії (рівняння 4.1). Тому найбільший вплив на перетворення бензену, на наш погляд, відіграє третій процес. Молекулярний кисень, що утворився внаслідок рекомбінації двох атомів кисню, які не прореагували з ароматичною сполукою, може відігравати роль зародка кавітаційної каверни. Це сприяє розвитку сукупності кавітаційних явищ і, як наслідок, окисненню бензену.

По-четверте, атомарний кисень у кавітаційному полі може сприяти виникненню й розвитку радикальних процесів, як показано у розділі 3. При цьому

генеруються гідропероксидні радикали, які, як показано вище, також беруть участь у деструкції й окисненні бензену.

Зі збільшенням потужності УЗ-випромінювання до 12,5 Вт, тобто на 23%, стрибок редокс-потенціалу зміщується в область більших значень відношення  $\text{NaClO}:\text{C}_6\text{H}_6$  і спостерігається за відношення близько 7,6 (рис.4.6). Порівняно з потужністю 10,2 Вт для розкладу й окиснення бензену за потужності 12,5 Вт необхідно у 1,7 рази натрію гіпохлориту більше. Це означає, що ефективність використання натрію гіпохлориту у процесі перетворення бензену за цієї потужності є нижчою. Це можна пояснити пришвидшенням процесу розкладу  $\text{NaClO}$  у разі збільшення енергії, яка вноситься у реакційну систему, і збільшенням швидкості побічних (щодо окиснення бензену) процесів. Зменшення кута нахилу прямолінійної ділянки зміни ОВП від відношення  $\text{NaClO}:\text{C}_6\text{H}_6$  ймовірно зумовлена зменшенням концентрації натрію гіпохлориту, що розкладається інтенсивніше.

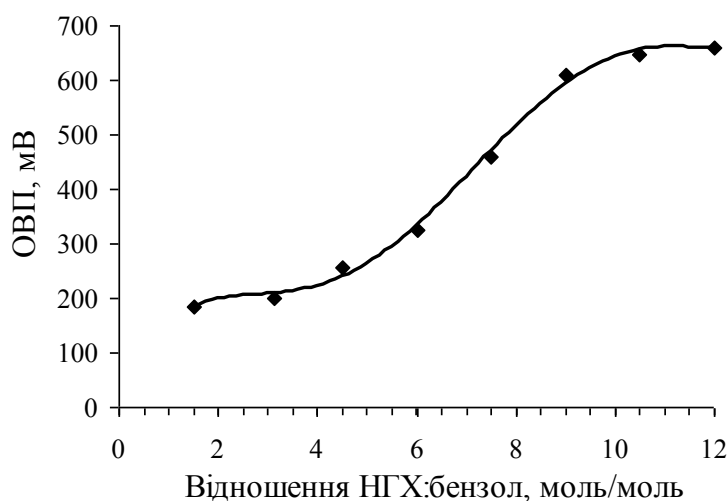


Рис. 4.6. Залежність величини ОВП системи НГХ–бензен від мольного відношення НГХ:бензен в адіабатичних умовах ( $T_0 = 296 \text{ K}$ ); потужність УЗ-випромінювання 12,5 Вт

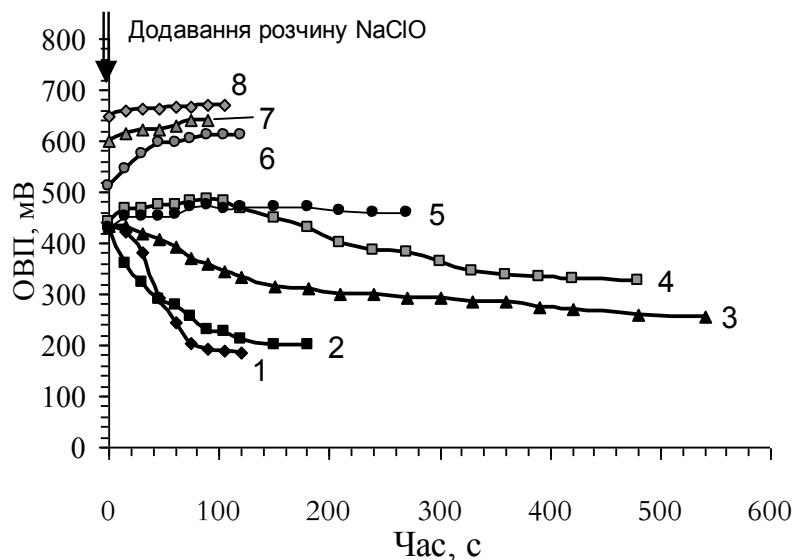


Рис. 4.7. Залежність значення ОВП від часу за потужності  
УЗ-випромінювання 12,5 Вт за співвідношень  $\text{NaClO}:\text{C}_6\text{H}_6$ , моль/моль:  
1 – 1,5; 2 – 3,0; 3 – 4,5; 4 – 6,0; 5 – 7,5; 6 – 9,0; 7 – 10,5 8 – 12,0  
(момент додавання розчину НГХ показано стрілкою)

Залежність величини ОВП реакційного середовища від часу після додавання кожної порції розчину  $\text{NaClO}$  (рис. 4.7) має схожий характер, як і під час перетворення бензену за потужності УЗ-випромінювання 10,2 Вт (рис. 4.4). Після додавання першої порції розчину  $\text{NaClO}$  (співвідношення  $\text{NaClO}:\text{C}_6\text{H}_6 = 1,5:1$ ) також спостерігається індукційний період. Однак тривалість його є меншою, ніж за потужності 10,2 Вт, що зумовлене підведенням у систему більшої кількості акустичної енергії. За відношення  $\text{NaClO}:\text{C}_6\text{H}_6 = 3:1$  тривалість процесу (до досягнення сталого значення ОВП) також є меншою, ніж за потужності 10,2 Вт. Проте надалі зі збільшенням відношення  $\text{NaClO}:\text{C}_6\text{H}_6$  від 4,5:1 до 9:1 тривалість процесу, порівняно зі здійсненням процесу за 10,2 Вт, зростає. Так, за відношення  $\text{NaClO}:\text{C}_6\text{H}_6 = 4,5:1$  тривалість процесу за 12,5 Вт дорівнює 540 с проти 390 с за потужності 10,2 Вт, тобто у 1,4 рази більша. За відношення  $\text{NaClO}:\text{C}_6\text{H}_6 = 6,0:1$  тривалість взаємодії дещо зменшується (480 с), але все таки є значно більшою, ніж

за потужності 10,2 Вт – у 1,6 раз. Залежність тривалості взаємодії натрію гіпохлориту з бенzenом від їх співвідношення за потужності УЗ-випромінювання 12,5 Вт наведено на рис. 4.8.

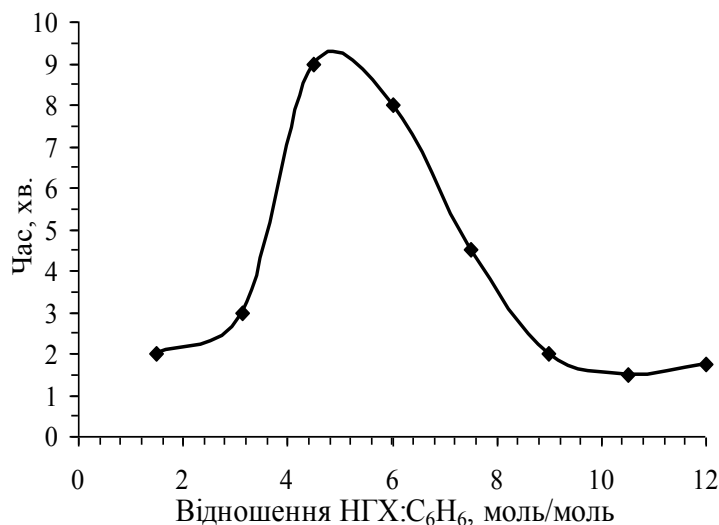


Рис. 4.8. Залежність тривалості кожного періоду окиснення бензену від мольного відношення НГХ до бензену в адіабатичних умовах ( $T_0 = 298 \text{ K}$ )

Істотне збільшення тривалості розкладу бензену за присутності в системі натрію гіпохлориту у разі збільшення потужності УЗ-випромінювання від 10,2 до 12,5 Вт, найімовірніше, зумовлено тим, що у системі натрію гіпохлорит розкладається інтенсивніше. Оскільки концентрація бензену в середовищі є порівняно незначною, то ймовірність його взаємодії з продуктом розкладу  $\text{NaClO}$  – атомарним киснем – є невеликою. Тому тривалість процесу збільшується.

Залежність часу взаємодії  $\text{NaClO}$  з бенzenом у разі збудження кавітації в адіабатичних умовах ( $T_0 = 296 \dots 298 \text{ K}$ ), розрахована за досягненням стрибка редокс-потенціалу системи, наведена на рис. 4.9.

Як видно (рис. 4.9) найменша тривалість процесу кавітаційного окиснення бензену відбувається в діапазоні потужності УЗ-випромінювання 10,3...11,1 Вт.

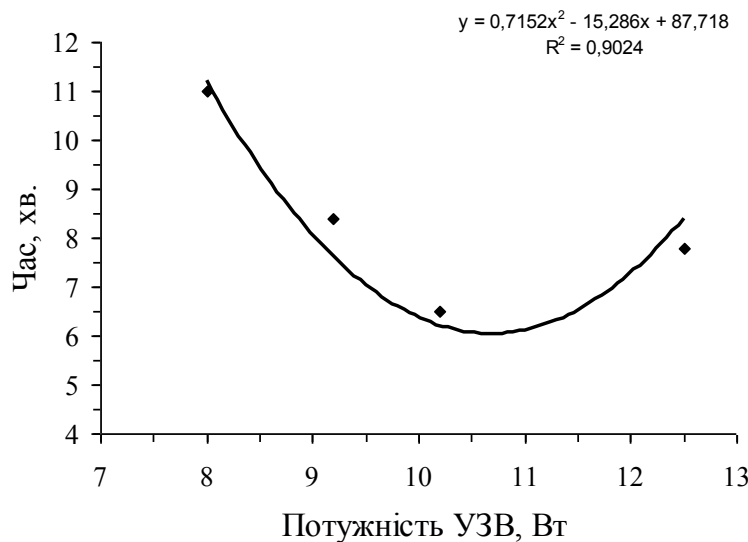


Рис. 4.9. Залежність часу взаємодії NaClO з бенzenом під дією УЗ-випромінювання в адіабатичних умовах ( $T_0 = 296 \dots 298$  K)

Для встановлення енергетичної ефективності кавітаційного окиснення бензену за участю NaClO розраховали питому витрату енергії на цей процес за різних потужностей УЗ-випромінювання (рис. 4.10). Найменшу питому витрату енергії спостерігали за потужності УЗ-випромінювання 10,2 Вт – близько 4900 кДж/моль. Ця витрата у 3,8 раз менша, ніж під час кавітаційного розкладу бензену в адіабатичних умовах без застосування натрію гіпохлориту за стаціонарного збудження кавітації (розд. 3.4). Ці дані однозначно свідчать про позитивну роль натрію гіпохлориту в процесі розкладу й глибокого окиснення бензену. Про глибоке окиснення бензену свідчить відповідне зменшення значення ХСК реакційного розчину, яке зменшувалось до приблизно 80 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

Суттєвим недоліком окисних методів очищення стічних вод від органічних сполук такими сильними окисниками, як хлор чи озон, є утворення побічних продуктів – хлорзаміщених або пероксидних сполук відповідно. Ці сполуки характеризуються канцерогенними властивостями, що робить їх значно шкідливішими, ніж початкові речовини.

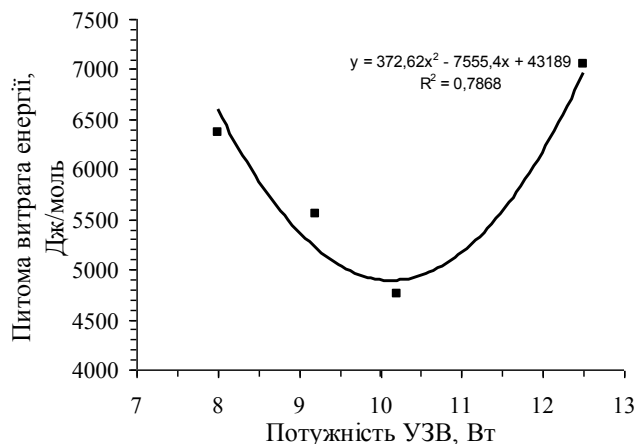


Рис. 4.10. Залежність питомої витрати енергії на окиснення бензену від потужності УЗ-випромінювання в адіабатичних умовах ( $T_0 = 296 \dots 298$  К)

Для підтвердження доцільності використання натрію гіпохлориту як реагенту, що сприяє глибокому окисненню ароматичних сполук, але не спричиняє утворення шкідливих побічних хлорзаміщених речовин, були проведені відповідні спектрофотометричні дослідження реакційного середовища, яке формується під час взаємодії бензену та натрію гіпохлориту під час збудження кавітації.

Утворення хлорзаміщених ароматичних сполук мало б супроводжуватись так званим батохромним, тобто у довгохвильову область зміщенням УФ-спектра поглинання. Наприклад, як відомо, наявність атома Хлору як замісника, призводить до зміщення максимуму В-смуги поглинання від 254 до 264 нм. При цьому тонка структура спектра поглинання бензеньного кільця мала б в часі деградувати, зникати, а інтенсивність максимуму – навпаки, збільшуватись. Детальне вивчення спектрів поглинання бензену під час його взаємодії з натрію гіпохлоритом у кавітаційному полі дало змогу констатувати, що у межах чутливості методу утворення хлорпохідних бензену не виявлено. Це дає підставу стверджувати, що запропонований метод знешкодження стічних вод від бензену чи інших ароматичних сполук (поєднання кавітаційного оброблення водно-бензеньного середовища з дією натрію гіпохлориту як реагенту) має високу селективність і належить до екологічно безпечних.

## РОЗДІЛ 5

### ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ОЛЕФІНОВОГО ВИРОБНИЦТВА ВІД БЕНЗЕНУ ТА УЗАГАЛЬНЕНИЙ ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК

На підставі результатів, отриманих під час експериментальних досліджень процесу розкладу бензену у кавітаційних полях, генерованих як за допомогою ультразвукового випромінювача, так і в гідродинамічному струменевому кавітаторі, а також аналізу джерел інформації було сформульовано технологічні концепції та розроблено декілька варіантів технологічних схем очищення стічних вод від ароматичних сполук.

До головних технологічних концепцій кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук належать: 1) використання енергії, що виділяється під час кавітації, лише для ініціювання процесу (не постійне кавітаційне оброблення стічної води аж до досягнення нормативних показників за ароматичними сполуками, а лише впродовж визначеного часу); 2) використання «хімічної енергії» кавітаційно активованої частини (головного потоку) стічної води для здійснення процесу очищення від ароматичних сполук всього її обсягу (досягається розділенням потоку стічної води на головний, що кавітаційно активують, та байпасний, які надалі змішують); 3) знешкодження стічних вод олефінового виробництва, що містять ароматичні сполуки, за допомогою стічних вод суміжного виробництва (використання некондиційного низько концентрованого розчину натрію гіпохлориту як реагенту-окисника, що утворюється у технології каустичної соди і хлору).

### 5.1. Технологічна схема кавітаційного очищення стічних вод олефінового виробництва з фракційним рециклом

Розроблена технологічна схема (варіант І) для очищення стічних вод олефінового виробництва від бензену зображена на рис. 5.1. Вона призначена для забезпечення показників очищених промислових стоків до нормативних значень, за яких дозволяється скидання стоків у систему комунальних очисних споруд [42].

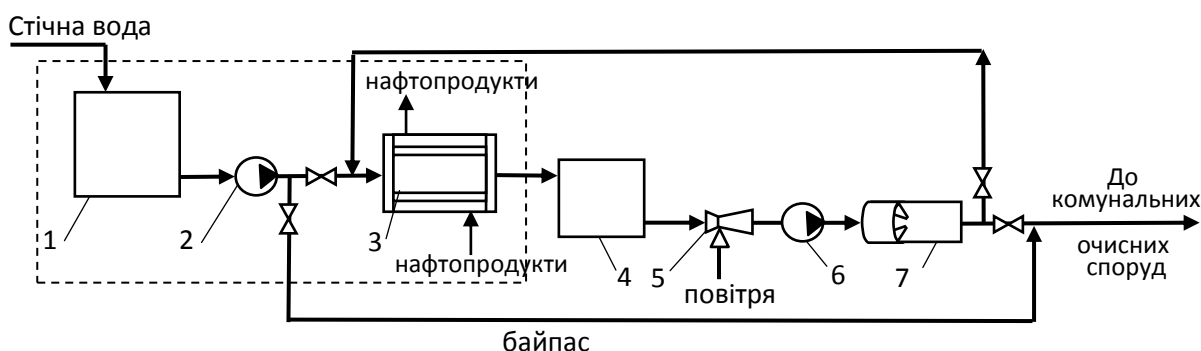


Рис. 5.1. Принципова технологічна схема кавітаційного очищення стічних вод від сполук ароматичного ряду (варіант І):

1 – збірна ємність; 2, 6 – насоси; 3 – теплообмінник; 4 – проміжна циркуляційна ємність; 5 – єжектор; 7 – кавітатор;

(пунктиром виділено існуюче обладнання)

Необхідно відмітити, що відповідно до [42], а також з метою зменшення можливості корозії комунікацій ця технологічна схема повинна бути реалізована як локальні очисні споруди (ЛОС) безпосередньо на підприємстві, де утворюються ці стічні води. Тому ці ЛОС доцільно організувати як проміжну ділянку між виробничим процесом та комунальними очисними спорудами. При цьому доцільно використати певне існуюче технологічне обладнання, наприклад, збірні ємності, насоси тощо.

Стічні води подають у збірник 1, який одночасно відіграє роль усереднювача, оскільки склад стічних вод, що утворюються, коливається в часі.



Звідти насосом 2 через систему регульованих засувок усереднені стічні води розділяють на два потоки – основний і байпасний.

На підставі отриманих результатів експериментальних досліджень розкладу бензену (розділ 3) було сформульовано висновок, що його ефективний розклад відбувається у разі змішування кавітаційно обробленого середовища з вихідними стічними водами у співвідношенні навіть 1:100. Тобто оброблені стічні води як основний потік складають всього 1% від загального об'єму середовища. Однак беручи до уваги великі об'єми виробництва і стічних вод, можливість зменшення вмісту радикалів органічної природи як продуктів кавітаційної та окисної деструкції органічних сполук, передусім, бензену, для забезпечення високої ефективності очищення стічних апріорі прийняли, що вміст кавітаційно оброблених стічних вод у суміші з необробленим (вихідними) повинен становити 1...10%.

Основний потік, що складає 1...10% від потоку на вході у насос 2, надалі через теплообмінник 3 надходить у проміжну циркуляційну ємність 4. Температура стічної води на виході з установки піролізу нафтопродуктів становить 40...50 °C. За температури 35...45 °C, як показано вище (розділ 3), швидкість кавітаційного розкладу має аномально низькі значення. Нагрівання стічної води до температури близько 50 °C, за якої швидкість розкладу бензену є високою, є недоцільним. Це зумовлене тим, що зі збільшенням температури можлива часткова десорбція бензену чи його гомологів зі стічної води. Тому в теплообміннику 3 стічні води охолоджують до температури 30...32 °C, за якої швидкість розкладу бензену є найвищою у досліджуваному діапазоні температур. Як теплоносій для охолодження стічних вод доцільно використовувати нафтопродукти, які надалі подають на стадію піролізу, де саме й утворюються органовмісні стічні води.

З циркуляційної ємності 4 насосом 6 основний потік стічних вод під тиском

не менше 0,45...0,5 МПа подають у струменевий гідродинамічний кавітатор 7. Вказане значення тиску на вході у кавітатор 7 необхідне для забезпечення високої лінійної швидкості струменів стічних вод, внаслідок зіткнення яких відбувається ефективне збудження кавітації, а також для забезпечення всмоктування повітря ежектором 5. У кавітаторі 7 відбувається часткова деструкція бензену і толуену та їх глибоке окиснення. Для інтенсифікації збудження кавітації у потік стічних вод перед кавітатором 7 вводять незначну кількість (2...3% від витрати стічної води) повітря. Введення повітря відбувається через ежектор 5, через який проходить стічна вода, що всмоктується насосом 6. Для збільшення ступеня перетворення бензену здійснюють декілька разове оброблення стічних вод в кавітаторі 7. Для цього частину кавітаційно обробленої стічної води, витрата якої залежить від досягнутого ступеня перетворення бензену, повертають у циркуляційну ємність 4, а звідти – знову у кавітатор. Кавітаційно оброблену стічну воду подають у циркуляційну ємність через теплообмінник 3, в якому стоки охолоджуються до температури 30...32 °С, оскільки процес у гідродинамічному кавітаторі відбувається з виділенням теплоти.

Під час проходження реакційного середовища через кавітатор 7 відбувається ініціювання процесу окиснення бензену, що відбувається за радикальним механізмом. Введення у байпасний потік вихідної стічної води кавітаційно обробленої (основний потік) спричиняє продовження процесу окиснення бензену в отриманій суміші. Реакційне середовище, утворене внаслідок інтенсивного змішування основного і байпасного потоків завдяки розміщенню у трубопроводі турбулізувальних вставок, подають до комунальних очисних споруд. Процес глибокого окиснення бензену в трубопроводі продовжується завдяки присутності кисню, який абсорбувався рідкофазним середовищем перед кавітатором 7. Оскільки віддаль від олефінового виробництва до комунальних очисних споруд дорівнює близько 3 км, то часу перебування у трубопроводі достатньо для

глибокого окиснення ароматичних сполук. Якщо віддаль між ЛОС та комунальними очисними спорудами є незначною, то для інтенсифікації процесу окиснення ароматичних сполук після кавітатора 7 доцільно забезпечити додаткове надходження кисню до водного середовища. Для цього можна використати насадкову колону або контакту ємність з мішалкою, через які необхідно барботувати певний об'єм повітря. Об'єм контактної ємності повинен забезпечити перебування стічних вод у ній впродовж не менше 60 хв. для забезпечення нормативних показників щодо вмісту бензену та його гомологів в очищених стічних водах.

Запропонований варіант технологічного процесу знешкодження стічних вод, що містять ароматичні сполуки, варто застосовувати для порівняно невеликих витрат стічних вод.

## **5.2. Технологічна схема очищення стічних вод олефінового виробництва з застосуванням каскаду кавітаторів**

Технологічну схему (варіант II) для очищення стічних вод олефінового виробництва від бензену та його гомологів наведено на рис. 5.2. Вона призначена для забезпечення показників очищених промислових стоків до нормативних значень, за яких дозволяється скидання стоків у систему комунальних очисних споруд [42]. Усі основні стадії цієї технології (охолодження стічних вод до оптимальної температури, накопичення у збірній ємності, кавітаційне оброблення) є аналогічними, як у варіанті I.

Ця технологія відрізняється від технології за першим варіантом застосуванням каскаду гідроструменевих кавітаторів. За їх допомоги енергія, необхідна для збудження кавітації і забезпечення перебігу та розвитку окисних процесів за участю ароматичних сполук, підводиться до стічної води як реакційного середовища періодично – у кожному наступному кавітаторі.

Порівняно з попереднім варіантом (з фракційною циркуляцією стічної води) цей варіант технологічної схеми доцільно використовувати у разі значно більших, ніж у попередньому випадку, витрат стічних вод.

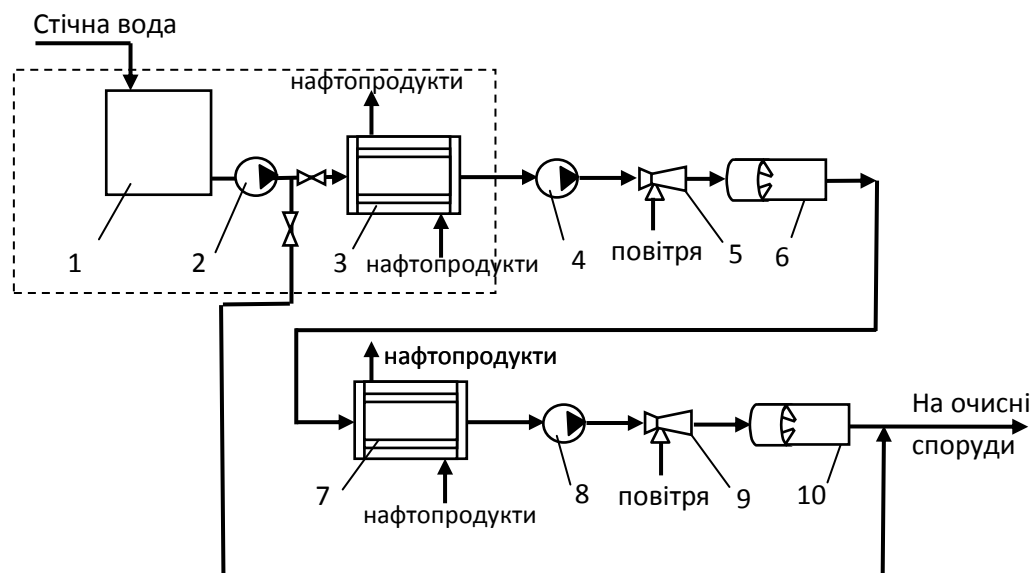


Рис. 5.2. Принципова технологічна схема кавітаційного очищення стічних вод від сполук ароматичного ряду (варіант II):

1 – збірна ємність; 2, 4, 8 – насоси; 3, 7 – теплообмінники; 5, 9 – ежектори;  
6, 10 – кавітатори

(пунктиром виділено існуюче обладнання)

Стічні води подають у збірник-усереднювач 1 для зменшення коливань концентрації ароматичних сполук у часі. Звідти насосом 2 через систему регульованих засувок усереднені стічні води розділяють на два потоки – основний і байпасний. Як і в першому варіанті, витрата основного потоку становить 1...10% від загального обсягу стічних вод, а байпасного – від 90 %. Основний потік насосом 2 подають у теплообмінник 3, де стічні води охолоджують до температури 30...32 °С, за якої швидкість розкладу бензену є найвищим у досліджуваному діапазоні температур. Як теплоносієм для охолодження стічних вод використовують нафтопродукти, які надалі надходять на стадію піролізу.

Насосом 4 основний потік стічних вод подають у струменевий гідродинамічний кавітатор 6. У ньому відбувається часткова деструкція бензену та глибоке окиснення продуктів деструкції. Для інтенсифікації збудження кавітації у потік стічних вод перед кавітатором 6 вводять незначну кількість (2...3% від витрати стічної води) повітря. Введення повітря відбувається в ежекторі 5, через який з великою швидкістю проходить стічна вода. Щоб збільшити ступінь перетворення бензену кавітаційне оброблення здійснюють послідовно декілька раз за допомогою каскадної системи гідродинамічних кавітаторів, яка складається з двох і більше апаратів. Кількість гідроструменевих кавітаторів у каскаді регулюється відповідно до необхідного ступеня перетворення бензену та витрати стічних вод. Для цього, починаючи з третього ступеня каскаду, передбачено подавання основного потоку або безпосередньо через кавітатор, або через вторинний байпас. Напрямок руху основного потоку стічних вод регулюють системою автоматичних засувок.

Кавітаційно оброблені стічні води у теплообмінник 7, де їх температура зменшується до 30...32 °С, оскільки після деструкції бензену у кавітаторі 7 стічні води нагріваються до близько 40 °С, що є недоцільним для ефективного проходження реакції. Оскільки у кавітаторі 6 відбувається втрата напору, необхідного для збудження кавітації у наступному гідродинамічному кавітаторі, на після кавітатора 6 реакційне середовище насосом 8 подають у наступний гідроструменевий кавітатор 10, де відбувається подальша деструкція бензену до необхідного ступеня перетворення. Для інтенсифікації збудження кавітації у потік стічних вод перед кавітатором 10 вводять незначну кількість (2...3% від витрати стічної води) повітря. Введення повітря відбувається в ежекторі 9, через який проходить стічна вода. Для зменшення кількості баластного азоту, що може спричинити гасіння явища кавітації у другому та наступних кавітаторах, після кожного попереднього ступеня (кавітатора), окрім останнього, доцільно

стравлювати тиск у рідинному потоці, що призведе до десорбції інертного азоту.

Під час проходження реакційного середовища через кавітатори 6 і 10 відбувається ініціювання процесу окиснення бензену, що відбувається за радикальним механізмом. Введення у байпасний потік вихідної стічної води кавітаційно обробленої (основний потік) спричиняє продовження процесу окиснення бензену в отриманій суміші. Стосовно ВАТ «Карпатнафтохім» стічні води, оброблені у каскаді гідродинамічних кавітаторів, існуючою каналізаційною мережею подають до промислових очисних споруд, які розташовані на відстані близько 3 км від олефінового заводу.

Для інших промислових підприємств для закінчення процесу окиснення ароматичних сполук суміш кавітаційно оброблених та вихідних стічних вод необхідно подавати у контактну ємність, в якій тривалість перебування має дорівнювати не менше 60 хв. Додаткове введення повітря після каскаду гідродинамічних кавітаторів не потрібне, оскільки його вводять перед кожним кавітатором.

### **5.3. Технологічна схема очищення стічних вод олефінового виробництва з використанням стічних вод виробництва каустичної соди та хлору**

Технологічна схема для очищення стічних вод олефінового виробництва від бензену за третім варіантом зображена на рис. 5.3.

Усі основні стадії цієї технології (охолодження, накопичення у збірній ємності, кавітаційне оброблення) є аналогічними, як у варіантах I і II. Ця технологія відрізняється від варіантів технології I і II використанням для ефективного окиснення бензену некондиційних розчинів натрію гіпохлориту.

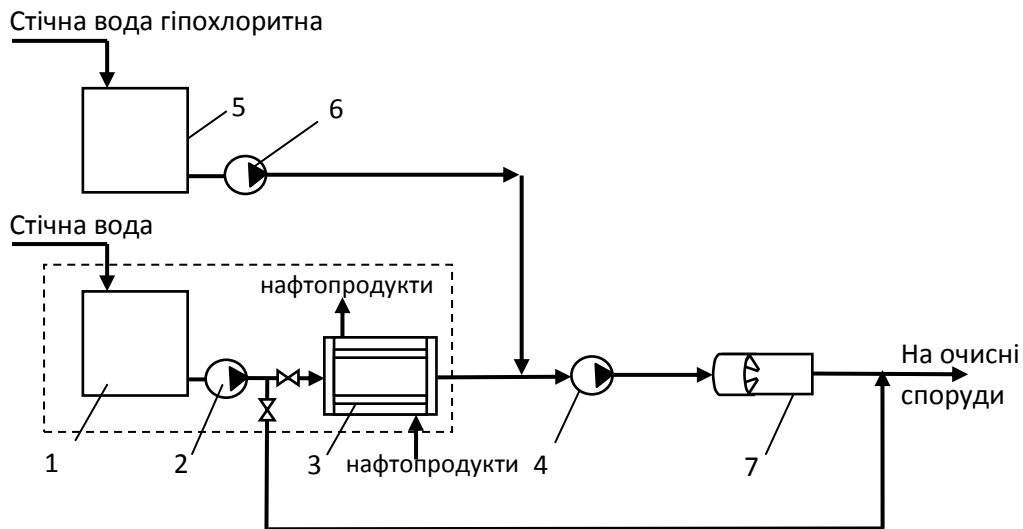


Рис. 5.3. Принципова технологічна схема кавітаційного очищення стічних вод від сполук ароматичного ряду за допомогою гіпохлоритних стічних вод (варіант III):

1, 5 – збірні ємності; 2, 4, 6 – насоси; 3 – теплообмінник; 7 – кавітатор  
(пунктиром виділено існуюче обладнання)

Така технологія ґрунтується на використанні протилежних окисно-відновних властивостей олефінів та гіпохлоритів. Таку схему очищення стічних вод доцільно реалізувати на ВАТ «Карпатнафтохім», де функціонує низка різнопланових технологічних процесів, зокрема, виробництво олефінів та виробництво каустичної соди і хлору. У цеху каустичної соди і хлору утворюються певні кількості некондиційних розчинів натрію гіпохлориту, які є відходами цього виробництва. Оскільки натрію гіпохлорит, як відомо, є сильним окисником, то відповідні стічні води скидати ані в природні водойми, ані на біологічні очисні споруди категорично забороняється, бо це призведе до значного ураження зазначених біоценозів. Зараз некондиційні розчини натрію гіпохлориту знешкоджують термічно-каталітичним способом: за температури 80...90 °С, яку створюють подачею гострої водяної пари у розчин гіпохлориту, та за присутності каталізаторів – сульфатів нікелю та міді. Тривалість розкладу гіпохлориту є

значною – до 8-10 годин і потребує дуже великих енергетичних витрат у вигляді теплової енергії.

Попередньо виконаними дослідженнями встановлено позитивний ефект, при додаванні натрію гіпохлориту то олефінових стічних вод, на процес деструкції бензену. Оскільки натрію гіпохлорит належить до речовин, що мають добрі окисні властивості (редокс-потенціал системи  $\text{OCl}^-/\text{Cl}^-$  дорівнює 1,49 В), а органічними стоками притаманні відновні властивості, то після їх змішування відбуватиметься взаємодія між ними, що й спричинятиме їх перетворення у практично нешкідливі речовини. Тому використання некондиційних розчинів натрію гіпохлориту як реагенту-окисника дає змогу здійснити взаємне знешкодження різних за походженням та властивостями стічних вод.

Стічні води олефінового виробництва, що містять сполуки ароматичного ряду, подають у збірник 1, який одночасно відіграє роль усереднювача.

Основний потік, що складає до 10% від загальної витрати стічних вод олефінового виробництва, насосом 2 подають у трубний простір теплообмінника 3, а звідти – у проміжну ємність 4. У теплообміннику 3, як і в попередніх варіантах, стічну воду охолоджують до температури 30...32 °С. Як показано вище, за такої температури швидкість розкладу бензену є найвищою. Як теплоносії для охолодження стічних вод доцільно використовувати некондиційні розчини натрію гіпохлориту з температурою 20...25 °С. Нагріваючись у теплообміннику 3 до температури близько 30 °С, гіпохлоритні стічні води після змішування зі стічними водами олефінового виробництва сприятимуть перебігу розкладу бензену.

Для інтенсифікації збудження кавітації у трубопровід подачі олефінових стічних вод насосом 6 зі збірної ємності 5 подають розчин натрію гіпохлориту. Оскільки розчин натрію гіпохлориту має лужну реакцію, то розклад  $\text{NaClO}$  відбувається за кисневим механізмом, тобто з виділенням кисню. Саме виділення



кисню сприяє як збудженню кавітації, так і окисненню ароматичних сполук. Тому у цій технологічній схемі введення повітря у потік стічної води для збудження кавітації не доцільне.

Кавітаційно оброблені змішані органоамісні та гіпохлоритні стічні води після кавітатора 7, як і в попередніх варіантах, змішують з байпасним потоком органоамісних стічних вод і подають на комунальні очисні споруди.

#### **5.4. Дослідження корозійної активності органоамісних і гіпохлоритних стічних вод**

У розділах 3 і 4 наведено результати експериментальних досліджень процесів розкладу ароматичних сполук (бензену та толуену) як головних забруднювальних речовин у стічних водах олефінового виробництва, зокрема з використанням інших стічних вод – гіпохлоритних, що утворюються у супутньому процесі – виробництві каустичної соди і хлору. Було показано, що гіпохлоритні стічні води доцільно використовувати для очищення стічних вод олефінового виробництва від ароматичних сполук.

Для того, щоб обґрунтувати місце розташування ділянки (установки) зі знешкодження стічних гіпохлоритних вод стічними водами олефінового заводу, доцільно вивчити корозійну активність обох видів стічних вод та їх сумішей.

Дослідження виконували за методикою, наведеною у розд. 2.1.3. У дослідженнях використовували розчини натрію гіпохлориту з концентрацією, пропорційною реальній, але у 1000 разів меншою.

Встановлено, що за присутності у воді натрію гіпохлориту спостерігається зростання потенціалу корозії вуглецевої сталі до  $-400 \dots -450$  мВ (рис. 5.4). Це може вказувати на окиснення поверхні металу як безпосередньо натрію гіпохлоритом, так і продуктом його розкладу – атомарним киснем.

Додавання до води гексану як імітату органічних забрудників незначно

знижує потенціал корозії металу у порівнянні з розчином гіпохлориту, що може бути пов'язано зі зменшенням провідності водного середовища. У воді, яка містить натрію гіпохлорит разом з гексаном, потенціал сталі стає більш позитивний і після години експозиції досягає -550 мВ. Враховуючи, що потенціал корозії вуглецевої сталі у водопровідній воді зазвичай знаходиться на рівні - 600...-650 мВ [151], можна припустити, що додавання гексану до розчину натрію гіпохлориту зменшує його корозивну дію по відношенню до сталі.

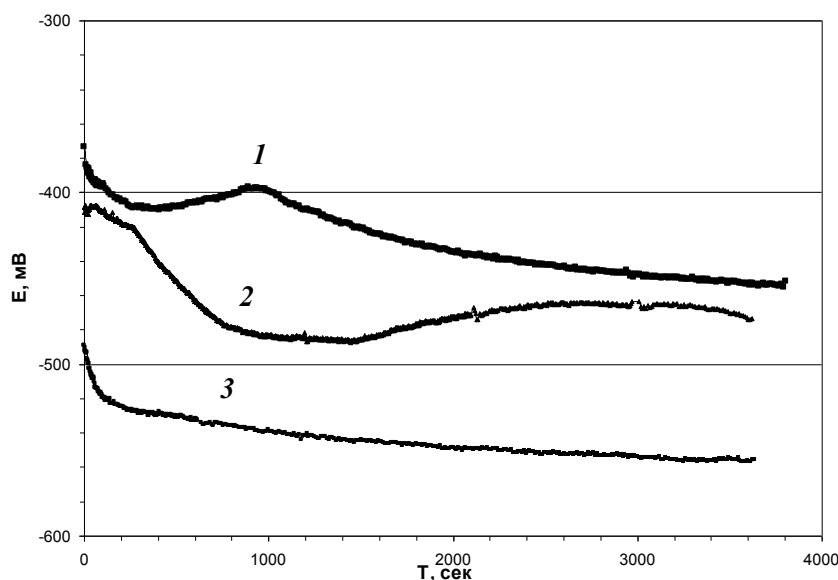


Рис. 5.4. Залежність потенціалу вільної корозії вуглецевої сталі Ст3 від тривалості експозиції у водопровідній воді з додатками:

1 – натрію гіпохлориту ( $40 \text{ мг/дм}^3$   $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ); 2 – гексану ( $10 \text{ см}^3/\text{дм}^3$   $7,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ ), 3 – натрію гіпохлориту ( $40 \text{ мг/дм}^3$   $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ) та гексану ( $10 \text{ см}^3/\text{дм}^3$   $7,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ )

Результати електрохімічної імпедансної спектроскопії показують (рис. 5.4), що корозійна тривкість маловуглецевої сталі є дещо вищою в імітаті олефінових стоків, ніж у чистій водопровідній воді, у всьому діапазоні частот прикладеного струму. При цьому зі збільшенням частоти струму від 1 kHz до 0,1 Hz корозійна тривкість Ст 3 в імітаті олефінових стічних вод, порівняно з водопровідною

водою, зростає приблизно на 10 % за одночасного зменшення значень модуля імпедансу сталі в обох середовищах. Цей ефект можна пояснити двома чинникам. По-перше, зменшенням електропровідності води за присутності у ній неполярних молекул гексану. По-друге, частковою сорбцією на поверхні зразка металу молекул гексану, для якого характерна полімолекулярна адсорбція на сталі.

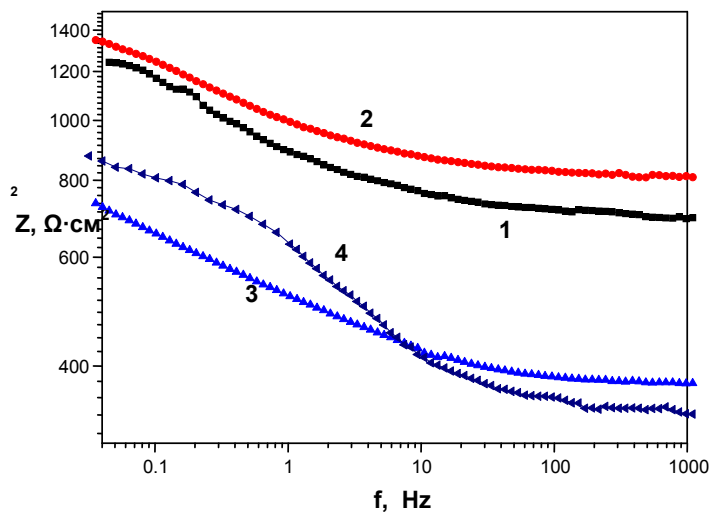
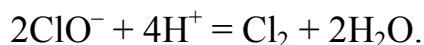


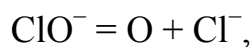
Рисунок 5.5. Імпедансні залежності вуглецевої сталі Ст 3 після 3 годин експозиції у середовищах:

1 – водопровідна вода, 2 – вода з гексаном ( $7,6 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>), 3 – вода з натрію гіпохлоритом ( $5,4 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>), 4 – вода з гексаном ( $7,6 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>) та натрію гіпохлоритом ( $5,4 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>)

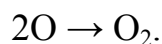
У розчині зі вмістом натрію гіпохлориту 40 мг/дм<sup>3</sup> корозія сталі суттєво пришвидшується. Модуль імпедансу сталі зменшується у 1,5–2 рази порівняно зі середовищем водопровідної води. Негативний вплив натрію гіпохлориту на корозію вуглецевої сталі деякі автори пояснюють впливом вільного хлору [152]. При цьому відмічалось, що швидкість корозії сталі зростає прямо пропорційно вмісту у розчині концентрації вільного хлору, який, своєю чергою може утворюватись лише у кислому середовищі за сумарною реакцією



Однак стічні води виробництва каустичної соди і хлору, що містять натрію гіпохлорит, є лужним з рН 10–12. У лужному середовищі натрію гіпохлорит розкладається лише за кисневим механізмом: спершу утворюється атомарний Оксиген



який у лужному середовищі є відносно стабільним і який надалі молекуляризується



Він також може частково перетворюється на озон



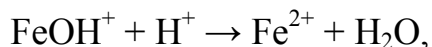
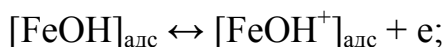
де М – будь-яка молекула середовища, передусім, води.

Наявність у середовищі окисника – натрію гіпохлориту, а також утворення проміжних активних окисників, передусім атомарного Оксигену, сприяє окисненню Феруму. При цьому зростають густини струму обміну анодної реакції  $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2$  та лімітуючого струму катодної реакції  $\text{OCl}^-/\text{Cl}^-$ .

Результатом першої стадії взаємодії Феруму як компонента сталі з водними розчинами є утворення поверхневих гідроксидів



які вступають у даліші перетворення та йонізуються:



Утворені йони Феруму(II) і Феруму(III) каталізують розклад натрію гіпохлориту [153]. Це спричиняє збільшення миттєвої концентрації проміжних сполук-окисників у примежовому шарі поблизу поверхні зразка та, як наслідок, пришвидшення корозії.

У досліджуваній області частот на кривих Боде чітко вираженої частотно незалежної ділянки не виявлено. Отже, щільний протекторний шар з гідроксидів  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  та  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , які можуть утворюватись у слабо лужному середовищі [154], не формується.

Наведені результати електрохімічних досліджень свідчать про необхідність додаткового захисту від корозії обладнання для збору та транспортування гіпохлоритних стоків.

У водному середовищі, що містить  $40 \text{ мг/дм}^3$  ( $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ) натрію гіпохлориту та  $10 \text{ мг/дм}^3$  ( $7,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ ) гексану, і який імітує розчин, що утворюється під час змішування рідких відходів виробництва хлору і каустичної соди та стічних вод олефінового цеху, інтенсивність корозії є нижчою, ніж у розчині  $\text{NaClO}$ . Про це свідчить зростання значень модуля імпедансу у низькочастотній області (до значень близько 6 Гц). Водночас провідність розчину гіпохлорит-гексан дещо зростає, порівняно з гіпохлоритним розчином. На це вказує зниження значення модуля імпедансу  $Z$  за частоти 1 кГц. Можливо, це зумовлено появою в розчині полярних молекул, продуктів окиснення гексану наявними у середовищі окисниками.

Одержані імпедансні залежності моделювали з використанням еквівалентного електричного кола та програми EIS Spectrum Analyser [136]. Оптимальна модель для моделювання електрохімічних імпедансних спектрів сталі у водних розчину гіпохлориту та гексану подана на рис. 5.6. Графічні результати теоретичного наближення імпедансних спектрів на прикладі залежності 2 (рис. 5.5) з використанням еквівалентного електричного кола показані на рис. 5.7. Еквівалентне електричне коло відображає опір електроліту  $R_e$ , опір переносу заряду металу  $R_{ct}$  та ємність подвійного шару на металі, представлену через елемент сталої фази  $Q_{dl}$ .

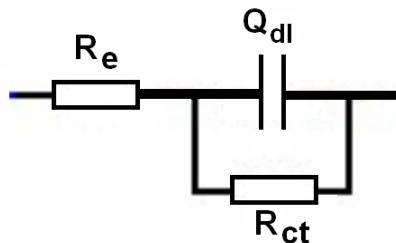


Рис. 5.6. Електричне еквівалентне коло для зразка сталі у водних розчинах:  $R_e$  – опір електроліту,  $R_{ct}$  – опір переносу заряду металу,  $Q_{dl}$  – ємність подвійного шару на металі, представлена через елемент сталої фази

На підставі аналізу даних, наведених у табл. 5.1, можна сформулювати висновок, що опори переносу заряду зразків вуглецевої сталі Ст 5 (фактично корозійна тривкість) у воді та розчині гексану є близькими і знаходяться на рівні  $575 \dots 600 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ; отже, що ця органічна сполука як компонент імітату органічних стічних вод суттєво не впливає на корозивність водного середовища. Водночас додавання гіпохлориту до водопровідної води знижує опір переносу заряду сталі до 2 разів, що свідчить про збільшення швидкості корозії металу.

У разі змішування імітату органічних стоків (розчину гексану) та гіпохлоритного розчину опір середовища є дещо меншим, ніж лише за присутності натрію гіпохлориту, який належить до електролітів. Отже, у водному середовищі збільшується концентрація частинок, які збільшують електропровідність середовища. Такими можуть бути проміжні продукти окиснення гексану натрію гіпохлоритом. Водночас опір переносу заряду маловуглецевої сталі у дифузійному шарі зростає і наближається до рівня у водопровідній воді. Це може свідчити про певну нейтралізацію агресивних продуктів дисоціації гіпохлориту внаслідок його взаємодії з гексаном. Варто зазначити, що ємність подвійного шару  $Q_{dl}$  металу у разі присутності в розчині натрію гіпохлориту та гексану є найменшою, порівняно з іншими середовищами, наведеними вище. Це може свідчити про часткове утворення на поверхні металу

захисного адсорбційного шару на основі полярних органічних молекул – проміжних чи кінцевих продуктів взаємодії гексану та гіпохлориту.

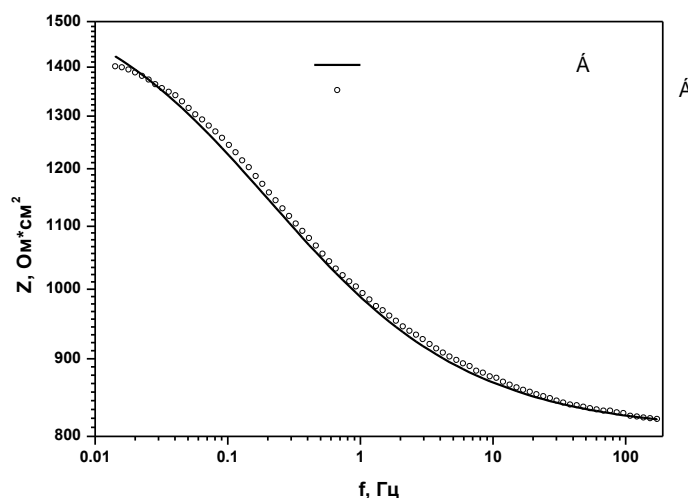


Рис. 5.7. Результати теоретичного наближення імпедансних спектрів на прикладі залежності 2 (рис. 5.2) з використанням еквівалентного електричного кола (рис. 5.6).

Отже, можна дійти висновку, що змішування гіпохлоритних та органічних стічних вод олефінового виробництва приводить до зменшення їх корозійної агресивності стоків по відношенню до сталевих трубопроводів та зливної арматури. Тому для усунення або принаймні істотного зменшення корозії трубопроводів доцільно корозійно активні стічні води знешкоджувати якомога ближче від місця їх утворення. Також, з метою інтенсифікації взаємодії компонентів обох стічних вод доцільно процес здійснювати зі збудженням кавітаційних полів.

Усі дослідження з корозійної активності різноманітних стічних вод, передусім, гіпохлоритних, виконували, відповідно до чинних методик, з використанням низьких концентрацій середовищ.

Таблиця 5.1 – Розраховані параметри імпеданс них спектрів з використанням еквівалентного електричного кола  $R_e(Q_{dl}R_{ct})$  (рис. 5.6)

Склад розчину	Опір розчину $R_e$ , $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$	Опір переносу заряду $R_{ct}$ , $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$	Ємність подвійного шару $Q_{dl}$ $\text{см}^{-2}\cdot\text{Ф}$
Вода	705.75	575.3	0.001445
Вода + гіпохлорит ( $5,4\cdot 10^{-4}$ моль/дм <sup>3</sup> )	353.28	351.9	0.002403
Вода + гексан ( $7,6\cdot 10^{-2}$ моль/дм <sup>3</sup> )	807.71	600.8	0.001434
Вода + гіпохлорит ( $5,4\cdot 10^{-4}$ моль/дм <sup>3</sup> ) + гексан ( $7,6\cdot 10^{-2}$ моль/дм <sup>3</sup> )	316.83	545.7	0.000685

Зокрема, щодо натрію гіпохлориту, то його концентрація у стічних водах у 1000 разів більша, ніж у середовищах, які використовували у дослідженнях. Очевидно, що за концентрації 40 г/дм<sup>3</sup> інтенсивність корозійних процесів буде істотно вищою. Це підтверджує необхідність розміщення локальних очисних споруд безпосередньо по місцю утворення стічних вод.

### **5.5. Узагальнений техніко-економічний аналіз технологічного процесу кавітаційного знешкодження рідких відходів олефінового заводу**

Техніко-економічний розрахунок процесу полягає у визначенні собівартості очищення рідких відходів олефінового заводу за електроенергією та реагентами.

Визначаємо витрату електроенергії, необхідної для кавітаційного оброблення рідких відходів олефінового виробництва за першим варіантом технологічного процесу. Відповідно до регламенту виробництва ТОВ «Карпатнафтохім» об'ємна витрата органовмісних стоків на добу становить: 5896 м<sup>3</sup>/добу, а отже об'ємна витрата органовмісних стічних вод на годину за умови безперервного виробництва становить 246 м<sup>3</sup>/год. На підставі результатів досліджень співвідношення між кавітаційно обробленими стічними водами і необробленими



приймаємо 1:9 (10% від загальної об'ємної витрати стічних вод). Отже, витрата стічних вод, які подають на кавітаційну обробку у гідродинамічний струменевий кавітатор, становить:  $24,6 \text{ м}^3/\text{год}$  (приймаємо  $25 \text{ м}^3/\text{год}$ ). Питома витрата енергії за тиску на вході у кавітатор  $0,39 \text{ МПа}$  становить  $48,8 \text{ кВт/м}^3$ . Відповідно питома витрата енергії на годину за тиску на вході у кавітатор  $0,39 \text{ МПа}$  становитиме

$$25 \text{ м}^3/\text{год} \cdot 48,8 \text{ кВт/м}^3 = 1220 \text{ кВт/год}.$$

Питома витрата електроенергії на оброблення стічних вод після змішування кавітаційно оброблених та вихідних(без оброблення) дорівнює

$$1220 \text{ кВт/год} : 246 \text{ м}^3/\text{год} = 4,96 \text{ кВт/м}^3 \text{ або } 119,04 \text{ кВт/добу}.$$

Вартість електричної енергії (за тарифу АТ «Прикарпаттяобленерго», яке забезпечує електроенергією ТОВ «Карпатнафтохім», станом на 30.10.2018 р.  $1,78 \text{ грн./кВт}\cdot\text{год.}$ ) дорівнювала

$$119,04 \text{ кВт/добу} \cdot 1,78 \text{ грн./кВт}\cdot\text{год.} = 211,89 \text{ грн/добу}.$$

Визначимо плату за скидання неочищених стічних вод у довкілля.

Базовий розмір платежу –  $120 \text{ грн./т}$  (за ХСК). Розрахунок виконуємо за різницею між значеннями ХСК ( $3500 \text{ гO}_2/\text{м}^3$ ) і БСК<sub>5</sub> ( $1600 \text{ гO}_2/\text{м}^3$ ), тобто з урахуванням тієї кількості органічних сполук, яка не піддається біодеградації, а саме

$3500 - 1600 = 1900 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$  ( $1,9 \text{ кгO}_2/\text{м}^3$ ) добовий скид за надмірним значенням ХСК складає

$$1,9 \text{ кгO}_2/\text{м}^3 \cdot 5896 \text{ м}^3/\text{добу} = 11202,4 \text{ кгO}_2/\text{добу} \text{ або } 11,202 \text{ тO}_2/\text{добу}.$$

Добова плата за скидання у природні водойми недостатньо очищених стічних вод, навіть без урахування категорії водойми, чисельності населення міста тощо, дорівнюватиме

$$11,202 \text{ тO}_2/\text{добу} \cdot 120 \text{ грн./т} = 1344,24 \text{ грн/добу}.$$

Економія коштів за рахунок того, що добову плату за скидання викидів у

довкілля не здійснюють, дорівнює (без врахування амортизаційних відрахувань вартості обладнання)

$$1344,24 \text{ грн/добу} - 211,89 \text{ грн/добу} = 1132,35 \text{ грн./добу.}$$

Виконані узагальнені розрахунки підтверджують високу економічну ефективність запропонованої технології для очищення стічних вод виробництва олефінів. У разі використання як окисника рідких відходів суміжного виробництва, а саме, натрію гіпохлориту, економічна ефективність процесу очищення ще істотно збільшиться як за рахунок збільшення швидкості процесу, але й за рахунок того, що відпаде необхідність очищати гіпохлоритні стічні води. Зараз за існуючою схемою гіпохлоритні стічні води знешкоджують термічним розкладом натрію гіпохлориту за температури понад 80 °C і за присутності каталізаторів – солей Купруму та Нікелю.

Окрім того, під час розрахунку економічної ефективності запропонованого процесу не враховано втрати за рахунок корозії обладнання та комунікацій, а також збільшення ефективності функціонування комунальних очисних споруд, куди скидають вказані промислові стічні води, завдяки тому, що навантаження на них за органічними сполуками істотно зменшиться.

### **Висновки до розділу**

1. Для досягнення необхідного ступеня очищення стічних вод від ароматичних сполук за їх порівняно незначної витрати доцільно застосовувати фракційний рецикл кавітаційно обробленої частини органовмісних стічних вод з одночасним їх насиченням киснем повітря.

2. У разі значної витрати органовмісних стічних вод їх очищення доцільно здійснювати із застосуванням каскаду гідродинамічних кавітаторів з проміжним введенням повітря до потоку стічних вод перед кожним кавітатором.

3. Для знешкодження ароматичних сполук в органовмісних стічних водах

доцільно використовувати гіпохлоритні стічні води, що утворюються на ТОВ «Карпатнафтохім» у суміжному технологічному процесі – виробництві кальцинованої соди та хлору.

4. Гіпохлоритні стоки ВАТ „Карпатнафтохім” навіть за відносно низьких концентрацій натрію гіпохлориту є значно більш корозивно активніші, ніж водогінна вода.

5. Додавання до гіпохлоритних стоків імітанту органовмісних стічних вод знижує їх корозійну агресивність до рівня водопровідної води імовірно внаслідок відновлення натрію гіпохлориту органічними сполуками з утворенням продуктів, яким притаманні хороші адсорбційні властивості.

6. Зменшення корозійної активності гіпохлоритних стічних вод можна забезпечити їх змішуванням зі стічними водами, які містять органічні сполуки, зокрема, ароматичні.

7. Для пришвидшення зниження агресивності гіпохлоритних стічних вод доцільно інтенсифікувати взаємодію натрію гіпохлориту з органічними сполуками, зокрема каталітичними або акустичними (кавітаційне оброблення) методами.

8. Економія коштів за рахунок того, що добову плату за скидання викидів у довкілля не здійснюють, дорівнює 1132,35 грн./добу (373,675 тис. грн. на рік за ефективного фонду робочого часу 330 днів на рік).

## ВИСНОВКИ

Унаслідок виконання дисертаційної роботи вирішено важливе науково-технічне завдання, яке полягає у розробленні теоретичних засад і технології кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук, зокрема бензену та толуену.

1. Недоліки існуючих способів очищення стічних вод і рідиннофазних середовищ від ароматичних сполук можна усунути введенням у реакційну систему дискретно-імпульсної енергії у вигляді акустичних коливань, які спричиняють явище кавітації.

2. Процес кавітаційного розкладу бензену та толуену доцільно проводити за температур в області 303 або 323 К. За температури близько 313 К швидкість процесу є найнижчою, а енерговитрати – найбільшими, що зумовлено утворенням в області цієї температури бабстонів (газових нанобульшок) та їх коалесценцію з формуванням стабільних кластерів.

3. Присутність у реакційній системі кисню спричиняє істотне збільшення швидкості кавітаційного окиснення бензену до стабільних продуктів ( $\text{CO}_2$  і води) завдяки ефективнішим як збудженню явища кавітації, так і генеруванню продуктів сонолізу води, яким притаманні окисні властивості.

4. У разі ініціювання процесу окиснення ароматичних сполук (кавітацію збуджують протягом певного проміжку часу з подальшим проведенням процесу без накладання кавітаційних полів), швидкість процесу є більшою, ніж за постійної дії УЗ-випромінювання (стаціонарний режим). У режимі ініціювання після припинення збудження кавітації, але за умови внесення певної кількості енергії (в досліджуваних умовах –  $51 \text{ кДж/дм}^3$ ) та за присутності кисню, процес окиснення бензену в реакційній системі продовжується. Значення констант швидкості процесу розкладу бензену для режиму ініціювання реакції приблизно у 2,2...2,4 рази більші від аналогічних для стаціонарного режиму.

5. Змішування кавітаційно оброблених і необроблених, тобто вихідних, стічних вод, навіть за їх співвідношення 1:99, дає змогу ініціювати процеси розкладу бензену та толуену навіть без подальшого збудження у реакційному середовищі кавітації.

6. Застосування стічних вод, що містять натрію гіпохлорит, дає змогу істотно зменшити тривалість процесу та енерговитрати на окиснення бензену у кавітаційному полі; у цьому разі процес можна проводити без підведення кисню.

7. Дослідження кавітаційного очищення реальних стічних вод дало змогу встановити, що тривалість процесу є меншою, ніж у разі імітацій, що зумовлене ініціюванням радикальних процесів за участю лінійних ненасичених сполук, які присутні у стічних водах.

8. Розроблені на підставі результатів виконаних досліджень кавітаційного окиснення бензену й толуену у водних середовищах варіанти принципів технологічних схем дають змогу забезпечити очищення вказаних середовищ до нормативних показників.

9. Виконані узагальнені техніко-економічні розрахунки розробленого технологічного процесу дали змогу встановити, що економічний ефект дорівнює 1132,35 грн./добу (373,675 тис. грн. на рік за ефективного фонду робочого часу 330 днів на рік).

## 8. Список використаної літератури

1. Znak Z. Effect of cavitation on disposal of liquid wastes from olefins production [Текст] / Znak Z., Zin O. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. – №841. – с. 296-301.
2. Знак З.О. Корозійна агресивність рідких відходів хлорного та олефінового виробництв [Текст] / Знак З.О, Зінь О.І. // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. Спецвипуск журналу “Фізико-хімічна механіка матеріалів”. – 2016. – №11. – с. 359-361.
3. Znak Z. Cavitation decomposition of benzene under acoustic radiation of ultrasonic range [Текст] / Zin O., Sukhatskiy Yu., Znak Z., Lysenko A. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. – №868. – с. 273-278.
4. Znak Z.O. Reduction of the corrosiveness of liquid wastes of the production of chlorine and caustic soda [Текст] / Znak Z.O., Zin O.I. // Material Science. – 2017. – №53 (1). – С.123-128.
5. Znak Z., Zin O. (2017). Investigation of disposal of liquid wastes from olefin production by sodium hypochlorite solutions. Chemistry & Chemical Technology, 11(4), 517-522.
6. Znak Z.O., Sukhatskiy Yu.V., Zin O.I., Khomyak S.V., Mnykh R.V., Lysenko A.V.. (2018). The decomposition of the benzene in cavitation fields. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii (Issues of Chemistry and Chemical Technology), 1(116), 72-77.
7. Яворський В.Т., Знак З.О., Гнатишин Н.М., Зінь О.І., Оленич Р.Р. Спосіб очищення стічних вод від гіпохлоритів. Пат. 98271 України на корисну модель, МПК C02F 101/12, C02F 103/00; заявник і патентовласник Національний університет “Львівська політехніка”. – № u 2014 11526; заявл. 23.10.2014;

опубл. 27.04.2015, Бюл. № 8.

8. Гнатишин Н.М., Знак З.О., Зінь О.І. (2013). Використання гіпохлоритних стічних вод в технології знешкодження стоків олефінового заводу ВАТ “Карпатнафтохім”. Збірка тез доповідей XII Міжнародної науково-практичної конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання», Львів, 117-118.
9. Гнатишин Н.М., Знак З.О., Срібний В.М., Зінь О.І. (2014). Дослідження процесу окиснення органічних сполук у стічних водах олефінового заводу ВАТ “Карпатнафтохім” розчинами натрію гіпохлориту. Збірка тез доповідей XIII Міжнародної науково-практичної конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання», Львів, 58-60.
10. Знак З.О., Зінь О.І., Гнатишин Н.М., Сушинська С.М. (2015). Застосування деструктивних фізико-хімічних методів для кондиціювання природних і стічних вод. Збірка тез доповідей VII Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження», Дніпропетровськ, 144.
11. Зінь О.І., Знак З.О. (2015). Інтенсифікація процесу взаємного знешкодження олефінових та гіпохлоритних стічних вод. Збірка тез доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», Дніпропетровськ, 46-47, (Т. II).
12. Знак З.О., Зінь О.І., Хом’як С.В. (2015). Дослідження процесу очищення водних середовищ від бензену у кавітаційних полях. Збірка тез доповідей II Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин (APCTOS2)», Львів, 108, (1 електрон. опт. диск (CD-ROM)).
13. Знак З.О., Гнатишин Н.М., Оленич Р.Р., Зінь О.І. (2015). Кавітаційна

- технологія знешкодження концентрованих розчинів гіпохлоритів стічними водами олефінового виробництва. Збірка тез доповідей XIV Міжнародної науково-практичної конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання», Львів, 64-66.
14. Зінь О.І., Знак З.О. (2015). Інтенсифікація процесу взаємної нейтралізації олефінових та гіпохлоритних стічних вод. Збірка тез доповідей Всеукраїнської студентської наукової конференції з міжнародною участю “Наукова Україна”, Дніпропетровськ, 318.
15. Зінь О.І. (2015). Очищення стічних вод олефінового заводу від бензену кавітаційним методом. Збірка тез доповідей 73-ї студентської науково-технічної конференції, Львів, 286-288.
16. Знак З.О., Зінь О.І. (2016). Корозійна агресивність промислових стоків хлорного та олефінового виробництв. Збірка тез доповідей VII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості», Одеса, 73-77.
17. Zin O., Znak Z. (2016). Ultrasonic intensification of mutual neutralization of organic and inorganic wastewaters. Abstract Book of 15th Meeting of the European Society of Sonochemistry, Turkey, Istanbul, 136.
18. Знак З.О., Сухацький Ю.В., Зінь О.І. (2017). Кавітаційний розклад бензену під дією акустичних випромінювань ультразвукового діапазону. Збірка тез доповідей міжнародної науково-практичної Інтернет-конференції “Проблеми і перспективи сучасної аграрної науки”, Миколаїв, 62.
19. Знак З.О., Сухацький Ю.В., Зінь О.І., Мних Р.В., Лисенко А.С. (2017). Дослідження процесу утворення сполук окисного характеру під час кавітаційного очищення стічних вод. Збірка тез доповідей XVI міжнародної науково-практичної конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання», Львів, 85-89.



20. Знак З., Сухацький Ю., Мних Р., Зінь О. ( 2017). Гнучка та енергоощадна технологія кавітаційно-флотаційного розділення водних гетерогенних середовищ. Збірка тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції “Chemical Technology and Engineering” (“Хімічна технологія та інженерія”), Львів, 88-89.
21. Znak Z., Sukhatskiy Yu., Zin O., Mnykh R. (2016). Approbation of cavitation and flotation separation technology of heterogeneous liquid phase environments. Abstract Book of International youth science forum “Litteris et artibus”, Lviv, 424-425.
22. Zin O.I., Sukhatskiy Y.V., Znak Z.O. (2018). Cavitation decomposition of benzene by ultrasonic radiation. Abstract Book of 20. Frühjahrssymposium JungChemikerForum, Germany, Konstanz, 250.
23. Znak Z., Sukhatskii Yu., Zin O., Mnykh R., Khomiak S., Hrabarovska A. (2017). Peculiarities of benzene decomposition in cavitation fields. Abstract Book of 7th International youth science forum “Litteris et artibus”, Lviv, 26-27.
24. Знак З.О., Сухацький Ю.В., Мних Р.В., Зінь О.І. (2017). Метод ідентифікації флотаційно-коагуляційних процесів, зумовлених розвитком кавітаційних полів. Збірка тез доповідей XVI Міжнародної науково-технічної конференції “Фізичні процеси та поля технічних і біологічних об’єктів”, Кременчук, 15-17.
25. Знак З.О., Сухацький Ю.В., Мних Р.В., Зінь О.І. (2017). Використання гідродинамічної кавітації для генерування теплоти. Збірка тез доповідей дев’ятої міжнародної науково-практичної конференції «Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні», Львів, 216-218.
26. Сухацький Ю.В., Зінь О.І., Мних Р.В. (2018). Безпечна і гнучка технологія кавітаційного очищення водних середовищ. Збірка тез доповідей XVI Міжнародної науково-методичної конференції БЖДЛ-2018 «Безпека життя і

- діяльності людини – освіта, наука, практика», Львів, 177-178.
27. Мних Р.В., Знак З.О., Сухацький Ю.В., Зінь О.І. (2018). Гідродинамічний кавітатор струменевого типу у технологіях очищення стічних вод. Збірка тез доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водо підготовки», Київ, 154-155.
  28. Знак З.О., Сухацький Ю.В., Мних Р.В., Зінь О.І., Оленич Р.Р., Лисенко А.В. Гідродинамічний струменевий кавітатор. Пат. 130167 України на корисну модель, МПК В01F 3/00, В01J 14/00, С02F 1/34; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». - № у 2018 06152; заявл. 01.06.2018; опубл. 26.11.2018, Бюл. №22.
  29. Айрапетян Т.С. Водне господарство промислових підприємств / Т.С. Айрапетян // Харк.нац.акад.міськ.госп-ва. – Х. : ХНАМГ, 2010. – 280 с.
  30. Эпоян С.М. Анализ существующих методов повышения эффективности работы для подготовки воды / С.М. Эпоян, С.С. Душкин, В.А. Сташук // Вісник ХНУБА. – Х.: ХОТВ АБУ, 2012 – Вип.67. – С. 261-265.
  31. Gregory J. Particles in water. Properties and processes / John Gregory. – London: Taylor&Francis Group, 2006. – 173 p.
  32. Огданський К.М. Екологічна динаміка і метрологічні основи її оцінювання та управління нею / К.М. Огданський // Науковий вісник Херсонського державного університету. – 2014. – Вип. 9, ч. 3. – с. 41-46. – (Серія “Економічні науки”).
  33. Jhansi S.Ch. Wastewater treatment and reuse: sustainability options / S.Ch. Jhansi, S.K. Mishra // The Journal of Sustainable Development. – 2013. – Vol. 10, Iss. 1. – pp. 1-15.
  34. In control of wastewater to protect people and ecosystems. Efficient solutions for treatment of wastewater / [S.U. Madsen, P. Tårnhøj, O.G. Dalgaard et al.]; Editor in

- Chief P. Klee // Rethink Water & Danish Water Forum. – Copenhagen: Rethink Water & Danish Water Forum, 2013. – 25 p.
35. Sogaard, E. G. Groundwater Chemistry and Treatment: Application to Danish Waterworks [Electronic resource] / E. G. Sogaard, H. T. Madsen. – Water Treatment, InTech, 2013. – Available at: <http://www.intechopen.com/books/water-treatment/groundwater-chemistry-and-treatment-application-to-danish-waterworks>
  36. Lyko H. Filters, screens and separators in water and wastewater treatment / H. Lyko // F&S International Edition. – 2012. – No. 12. – pp. 28-30.
  37. Drechsel P. Wastewater. Economic asset in an urbanizing world [Електронний ресурс] / P. Drechsel, M. Qadir, D. Wichelns. – 2015. – 282 p. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.springer.com/978-94-017-9544-9>.
  38. In control of wastewater to protect people and ecosystems. Efficient solutions for treatment of wastewater / [S.U. Madsen, P. Tårnhøj, O.G. Dalgaard et al.]; Editor in Chief P. Klee // Rethink Water & Danish Water Forum. – Copenhagen: Rethink Water & Danish Water Forum, 2013. – 25 p.
  39. Постійний технологічний регламент цеху нейтралізації і очистки промислових стічних вод ВАТ «Карпатнафтохім», 2011. – 211 с.
  40. Мухина Т.Н. Пиролиз углеводородного сырья /Т.Н. Мухина, Р.Л. Барабанов, Бабаш С.Е., Меньшиков В.А., Аврех Г.Л. – М.: Химия, 1987.– 240 с.
  41. Пояснювальна записка до проекту 89-2-0-ПЗ , «Цех нейтралізації і очищення промислових стічних вод ВАТ “Оріана”», УКРВОДОКАНАЛПРОЕКТ, м. Київ.
  42. Правила приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення // Офіційний вісник України від 02.02.2018, – 2018 р., № 10,
  43. Филиппов В.Н., Зиновьев А.П., Рыжов Г.И. и др. Оборудование и технология очистки сточных вод, примеры расчета на ЭВМ.- Уфа: Изд-во УГНТУ, 2003.- 300с.

44. Israel A.U., Obot I.B., Umoren S.A., Mkpene W. , Ebong G.A. Effluents and Solid Waste Analysis in a Petrochemical Company- A Case Study of Eleme Petrochemical Company Ltd, Port Harcourt, Nigeria // CODEN ECJHAO E-Journal of Chemistry. 2008. Vol. 5. No. 1, pp. 74 – 80.
45. Vogt, C., Kleinstuber, S., & Richnow, H. H. Anaerobic benzene degradation by bacteria // Microbial Biotechnology. 2011. Vol. 4. No. 6. pp. 710-724.
46. Вредные вещества в промышленности. Том I. Органические вещества. Под ред. Н. В. Лазарева и Э. Н. Левиной. Л., «Химия», 1976. – 592 с.
47. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp3-c6.pdf>
48. Parag R.Gogate, Aniruddha B. Pandit. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions / Parag R.Gogate, Aniruddha B.Pandit // Advances in Environmental Research. – 2004. – Vol. 8, Iss. 3 – 4. – pp. 501 – 551.
49. Parag R.Gogate. Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward / Parag R.Gogate // Ultrasonics Sonochemistry. – 2008. – Vol. 15, Iss. 1. – pp. 1-15
50. Кульский Л.А. Химия воды: Физико-химические процессы обработки природных и сточных вод / Л.А. Кульский, Накорчевекая В.Ф. – Киев: Вища школа. Главное изд-во. 1983. 240 с.
51. Israel A.U., Obot I.B., Umoren S.A., Mkpene W. , Ebong G.A. Effluents and Solid Waste Analysis in a Petrochemical Company- A Case Study of Eleme Petrochemical Company Ltd, Port Harcourt, Nigeria // CODEN ECJHAO E-Journal of Chemistry. 2008. Vol. 5. No. 1, pp. 74 – 80.
52. Лоренц В. И. Очистка сточных вод предприятий пищевой промышленности. Киев, «Будівельник», 1972. – 188 с.
53. Tiehm A. Particle size analysis for improved sedimentation and filtration in waste

- water treatment / A. Tiehm, V. Herwig and U. Neis // *Water Science and Technology*. – 1999. – Vol. 39 (8). – pp. 99-106.
54. Смаилова А.А. Методы очистки сточных вод нефтегазового комплекса / А.А. Смаилова // *Молодой ученый*. – 2014. – № 5. – с. 100-103.
  55. Долина Л.Ф. Сточные воды предприятий горной промышленности и методы их очистки: справочное пособие / Л.Ф. Долина. – Днепропетровск: Молодежная комиссия УЭА “Зелений світ”, 2000. – 42 с.
  56. Аленичев Н.В. К вопросу о доочистке бытовых сточных вод на фильтрах компактных сооружений КОБК-25 / Н.В. Аленичев, Н.В. Рыков // 7 158 Международная конференция по проблемам горной промышленности, строительства и энергетики “Социально-экономические и экологические проблемы горной промышленности, строительства и энергетики” (ТулаДонецк-Минск, 27-28 окт. 2011 г.): Материалы конференции. – Тула, 2011. – Т. 2. – с. 359-361.
  57. Low-cost harvesting of microalgae biomass from water / [E.S. Bejor, C. Mota, N.M. Ogarekpe et al.] // *International Journal of Development and Sustainability*. – 2013. – Vol. 2, No. 1. – pp. 1-11.
  58. Беляев Н.Н. Снижение техногенной нагрузки на водоем при сбросе сточных вод за счет повышения эффективности работы отстойников / Н.Н. Беляев, Л.Ф. Долина, В.А. Козачина // *Електромагнітна сумісність та безпека на залізничному транспорті*. – 2012. – № 3. – с. 92-97.
  59. Нагорная Е.К. Оценка эффективности работы вертикальных отстойников систем водоотведения на основе численной модели / Е.К. Нагорная // *Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури*. – 2015. – № 3 (204). – с. 20-27.
  60. Белюченко И.С. Дисперсность отходов и их свойства [Электронный ресурс] / И.С. Белюченко // *Научный журнал КубГАУ*. – 2013. – № 92 (08). – с. 1-22. –

Режим доступа до ресурсу: <http://cyberleninka.ru/article/n/dispersnostothodov-i-ih-svoystva>.

61. Application of peat filter media in treating kitchen wastewater / [R. Mohamed, Ch.-M. Chan, H. Ghani et al.] // International Journal of Zero Waste Generation. – 2013. – Vol. 1, No. 1. – pp. 11-16.
62. Гуляев В.М. Исследование влияния улучшенной технологии обезвоживания осадков городских сточных вод на экологическую безопасность возвратных вод (на примере очистных сооружений г. Днепропетровска) / В.М. Гуляев, И.М. Корниенко // Экология ЦЧО РФ. – 2013. – № 1-2 (30-31). – с. 38- 44.
63. Rigobello E.S., Dantas A.D., Di Bernardo L., Vieira E.M. Removal of diclofenac by conventional drinking water treatment processes and granular activated carbon filtration / Rigobello E.S., Dantas A.D., Di Bernardo L., Vieira E.M. // Chemosphere. – 2013. – Vol. 92, Iss. 2, pp. 184-191.
64. Valušová E., Vandžurová A., Pristaš P., Antalík M., Javorský P. Water treatment using activated carbon supporting silver and magnetite / Valušová E., Vandžurová A., Pristaš P., Antalík M., Javorský P. // Water Science & Technology. – 2012. – Vol. 66, Iss. 12, pp. 2772-2778.
65. Zhou D., Hai R., Wang W., Zhao D., Wang S. Activated carbon fiber filler in aerated bioreactor for industrial wastewater treatment / Zhou D., Hai R., Wang W., Zhao D., Wang S. // Water Science & Technology. – 2012. Vol. 65, Iss. 10, pp. 1753-1758.
66. Altaher H. Enhancement of quality of secondary industrial wastewater effluent by coagulation process: a case study / H. Altaher, A. Alghambi // Journal of Environmental Protection. – 2011. – Vol. 2. – pp. 1250-1256.
67. Герасимов Г.Н. Технический справочник по обработке воды: в 2 т. / [ред. Г.Н. Герасимов и др.]; пер. с фр. ООО “Новый журнал”. – СПб.: Новый журнал, 2007. – Т. 1. – 1696 с.

68. Bhambure R., Gillespie C.M., Phillips M., Graalfs H., Lenhoff A.M. Ionic strength-dependent changes in tentacular ion exchangers with variable ligand density. I. Structural properties / Bhambure R., Gillespie C.M., Phillips M., Graalfs H., Lenhoff A.M. // *Journal of Chromatography A*. – 2016. – Vol.1463, pp. 90-101.
69. Bhambure R., Angelo J.M., Gillespie C.M., Phillips M., Graalfs H., Lenhoff A.M. Ionic strength-dependent changes in tentacular ion exchangers with variable ligand density. II. Functional properties / Bhambure R., Angelo J.M., Gillespie C.M., Phillips M., Graalfs H., Lenhoff A.M. // *Journal of Chromatography A*. – 2017. – Vol.1506, pp. 55-64.
70. Janakiraman V.N., Solé M., Maria S., Pezzini J., Cabanne C., Santarelli X. Comparative study of strong cation exchangers: Structure-related chromatographic performances / Janakiraman V.N., Solé M., Maria S., Pezzini J., Cabanne C., Santarelli X. // *Journal of Chromatography B*. – 2018. – Vol. 1080, pp. 1-10.
71. Mackenzie L. Davis. *Water and Wastewater Engineering. Design Principles and Practice*. New York, Madrid, New Delhi: McGrawHill, 2010. – 1278 p.
72. Василенко Л.В., Никифоров А.Ф., Лобухина Т.В. *Методы очистки промышленных сточных вод: учеб. пособие*. - Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. университет, 2009. - 174 с.
73. Кульский Л. А., Гороновский И. Т., Когановский А. М., Шевченко М. А. *Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды*. — К.: Наук. думка, 1980. -Ч.1,2.-1206 с.
74. T.J. Mason and A. Tiehm, Editors, *Ultrasound in Environmental Protection Advances in Sonochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 6, 59 (2001).
75. Y. C. Ho, I. Norli, Abbas F. M. Alkarkhi, N. Morad. Extraction, characterization and application of malva nut gum in water treatment / Y. C. Ho, I. Norli, Abbas F. M. Alkarkhi, N. // *Journal of Water and Health*. – 2014. – Vol. 13, No. 2, pp. 489-499.
76. Mallampati R., Valiyaveetil S. Biomimetic metal oxides for the extraction of

- nanoparticles from water. / Mallampati R., Valiyaveetil S. // *Nanoscale*. – 2013. – Vol. 5, No. 8, pp. 3395-3399.
77. Сазонов Д.В. Флотационная установка для очистки сточных вод [Электронный ресурс] / Д.В. Сазонов // Молодежный научно-технический вестник. – 2013. – № 1. – Режим доступа до ресурсу: <http://sntbul.bmstu.ru/doc/534278.html>.
  78. Ralston J. Flotation. Bubble-particle capture / J. Ralston // *Encyclopedia of Separation Science*. – San Diego: Elsevier Science Publishing Co Inc., 2000. – Vol. 4. – pp. 1464-1471.
  79. Моркун В.С. Формирование управления распределением газовых пузырьков по размерам в процессе флотации [Электронный ресурс] / В.С. Моркун, А.В. Пикильняк // Качество минерального сырья. – 2014. – с. 26-34. – Режим доступа до ресурсу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/kachmin\\_2014\\_2014\\_5](http://nbuv.gov.ua/UJRN/kachmin_2014_2014_5).
  80. Матинин А.С. Повышение селективности разделения слабоконтрастных руд на основе управления гидродинамическим режимом флотации: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: спец. 25.00.13 “Обогащение полезных ископаемых” / А.С. Матинин. – Москва, 2013. – 25 с
  81. Чебакова И.Б. Очистка сточных вод / И.Б. Чебакова. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. – 84 с.
  82. Mountassir Y., Benyaich A., Rezrazi M., Berçot P., Gebrati L. Decontamination of synthetic textile wastewater by electrochemical processes: energetic and toxicological evaluation. / Mountassir Y., Benyaich A., Rezrazi M., Berçot P., Gebrati L. // *Water Science & Technology*. – 2012. – Vol. 66, Iss. 12, pp. 2586-2596.
  83. dos Santos E.V., Bezerra Rocha J.H., de Araújo D.M., de Moura D.C., Martínez-Huitle C.A. Decontamination of produced water containing petroleum hydrocarbons by electrochemical methods: a minireview / dos Santos E.V., Bezerra Rocha J.H., de Araújo D.M., de Moura D.C., Martínez-Huitle C.A. //



- Environmental Science and Pollution Research. – 2014. – Vol. 21, Iss. 14, pp. 8432-8441.
84. Sirés I., Brillas E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electroche Environment International. – 2012. – Vol. 40, pp. 212-229.
  85. Kenneth S. Suslick. Sonochemistry. Science, - 1990. - Vol. 247. – P.1439-1445.
  86. N.H. Incea, G. Tezcanlia, R.K. Belena, I'.G. Apikyan. Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. Applied Catalysis B: Environmental 29 (2001) 167–176 p.
  87. Walid Elshorbagy, Rezaul Kabir Chowdhury, Water Treatment, Croatia, January 2013, 391p., ISBN 978-953-51-0928-0
  88. Ковальчук В.А. Очистка стічних вод: Навч. посібник. – Рівне: ВАТ «Рівненська друкарня», 2003. – 622 с.
  89. Шаляпин С.Н., Штонда Ю.И., Шаляпина Т.С. Сравнение различных методов обеззараживания сточных вод. – Водоснабжение и водоотведение – №3/13 – 2013 – С.20 – 25.
  90. Nirmala, M.D., Muthukumar, K. and Ravikumar, G. International Conference on Current Research in Engineering Science and Technology (ICCREST-2016), E-ISSN :2348 – 8352, 76-94 p.
  91. Onder Ayyildiz, Serdar Sanik, Burcu Ileri. Effect of ultrasonic pretreatment on chlorine dioxide disinfection efficiency. Ultrasonics Sonochemistry - 2011. – V.18, Issue 2. – P. 683–688.
  92. Знак З.О., Гнатишин Н.М. Інтенсифікація очищення стоків ВАТ “Карпатнафтохім” розчинами натрію гіпохлориту в кавітаційних полях. Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. - №761. – С. 12-16.
  93. Некоз О. І., Литвиненко О. А., Логвінський Р. В. Кавітаційна технологія очищення стічних вод від токсичних речовин. Вібрації в техніці та

- технологіях. – 2012. - № 2(66). – с. 112-115.
94. Мороз Н.А. Гидродинамическая кавитация воды и ее использование в абсорбционных технологиях очистки промышленных газов / Н.А. Мороз // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 6. – с. 105-107.
  95. Barth T. Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Kavitation in Kreiselpumpen sowie deren numerische Simulation: Diplomarbeit-Nr.: 44/04 / T. Barth. – Leipzig, 2004. – 120 p.
  96. Parag R.Gogate, Abhijeet M.Kabadi. A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology / Parag R.Gogate, Abhijeet M.Kabadi // Biochemical Engineering Journal – 2009. – Vol. 44, Iss. 1. – pp. 60-72.
  97. Parag R. Gogate. Cavitation: an auxiliary technique in wastewater treatment schemes / Parag R.Gogate // Advances in Environmental Research – 2002. – Vol. 6, Iss. 3. – pp. 335-358.
  98. Parag R. Gogate, Aniruddha B. Pandit. Hydrodynamic cavitation reactors: a state of the art review / Parag R. Gogate, Aniruddha B. Pandit / Reviews in Chemical Engineering – 2001. – Vol. 17, Iss. 1. – pp. 1-85.
  99. Parag R. Gogate, Rajiv K. Tayal, Aniruddha B. Pandit. Cavitation: A technology on the horizon / Parag R. Gogate, Rajiv K. Tayal, Aniruddha B. Pandit / Current science – 2006. – Vol. 91, No. 1. – pp. 35-46.
  100. De la Cruz J.L.R. Un experimento de enseñanza e investigación sobre el fenómeno de la cavitación en bombas centrífugas / J.L.R. de la Cruz, G.R. Chavarría, S.H. Zapata // Lat. Am. J. Phys. Educ. – 2010. – Vol. 4, Suppl. 1. – pp. 915-924.
  101. Шевчук Л.І. Очищення води від органічних та біологічних забруднень в умовах кавітації: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра техн. наук: спец. 05.17.21 “Технологія водоочищення” / Л.І. Шевчук. – К., 2015. – 40 с.
  102. Предзимірска Л.М. Кавітаційне очищення природних і стічних вод від органічних та біологічних забруднень: дис. на здобуття наук. ступеня канд.

техн. наук: спец. 21.06.01 “Екологічна безпека” // Л.М. Предзимірска. – Львів,

2015. – 200 с.

103. Rajendrasinh R. Gaekwad, Reshma L. Patel. Pesticide wastewater treatment by hydrodynamic cavitation process / Rajendrasinh R. Gaekwad, Reshma L. Patel. // International Journal of Advance Research in Engineering, Science & Technology(IJAREST) – 2015. – Vol.2, Iss. 5. – pp. 1-5.
104. Manisha V.Bagal, Parag R.Gogate. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review / Manisha V.Bagal, Parag R.Gogate. // Ultrasonics Sonochemistry – 2014. – Vol.21, Iss.1. – pp. 1-14.
105. Chakinala, Anand G. ; Gogate, Parag R. ; Burgess, Arthur E. ; Bremner, David H. Industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing / Chakinala, Anand G. ; Gogate, Parag R. ; Burgess, Arthur E. ; Bremner, David H. // Chemical Engineering Journal – 2009. – Vol. 152, No. 2-3. – pp. 498-502.
106. P. R. Gogate, P. N. Patil. Combined treatment technology based on synergism between hydrodynamic cavitation and advanced oxidation processes / P. R. Gogate, P. N. Patil // Ultrasonics Sonochemistry – 2015. – Vol.25 – pp. 60-69.
107. Kyung-Won Junga, Min-Jin Hwanga, Yeo-Myeong Yunb, Min-Jung Chaa, Kyu-Hong Ahna. Development of a novel electric field-assisted modified hydrodynamic cavitation system for disintegration of waste activated sludge / Kyung-Won Junga, Min-Jin Hwanga, Yeo-Myeong Yunb, Min-Jung Chaa, Kyu-Hong Ahna // Ultrasonics Sonochemistry – 2014. – Vol.21, Iss. 5. – pp. 1635-1640.
108. Xian-wu Luo, Bin Ji, Yoshinobu Tsujimoto. A review of cavitation in hydraulic machinery / Xian-wu Luo, Bin Ji, Yoshinobu Tsujimoto // Journal of Hydrodynamics – 2016. – Vol.28, Iss. 3. – pp. 335-358.

109. Мних Р.В. Кавітаційна активація малорозчинних неорганічних реагентів у технологіях очищення стічних вод (на прикладі кальцію гідроксиду): автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.21 “Технологія водоочищення” // Р.В. Мних. – К., 2014. – 20 с.
110. Воронкін О.С. Фізико-хімічні перетворення при енергетичних взаємодіях із водою в перспективних технологіях її очищення та знезаражування / О.С. Воронкін, О.Д. Єгізарян // Вісник КДПУ імені Михайла Остроградського. – 2008. – Вип. 5 (52), Ч. 1. – с. 27-31.
111. Попова Н.В. Изучение влияния ультразвукового воздействия на показатели качества воды / Н.В. Попова, С.А. Фатеева // Вестник ЮУрГУ. – 2014. – Т. 2, № 1. – с. 30-33. – (Серия “Пищевые и биотехнологии”).
112. Знак З.О. Інтенсифікація очищення стоків ВАТ “Карпатнафтохім” розчинами натрію гіпохлориту в кавітаційних полях / З.О. Знак, Н.М. Гнатишин 174 // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – с. 12-16.
113. Banduch I. Die Wirkung von Ultraschall auf die mikrobiologische Diversität und Abbauleistung eines biologischen Reaktors zur Abwasserreinigung: genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieurin / I. Banduch. – Hamburg, 2011. – 136 s.
114. Benito Y. Tratamiento de efluentes industriales mediante cavitación hidrodinámica / Y. Benito, S. Arrojo // Tecnologia del agua. – 2006. – Nú. 279. – pp. 38-41.
115. Schüler R. Umweltschonende und kosteneffiziente Wasserentkeimung durch kontrollierte hydrodynamische Kavitation: Kavitationskeimer. Förderbereich 1: Umwelt- und gesundheitsfreundliche Verfahren und Produkte: Abschlussbericht, 15.10.2006 – 14.04.2008 [Електронний ресурс] / R. Schüler, Moarefi. – München: Crenano GmbH, 2008. – 18 s. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.dbu.de/ab/DBU-Abschluss-bericht-AZ-24003.pdf>.

116. Прохасько Л.С. Использование гидродинамической кавитации в пищевой промышленности / Л.С. Прохасько, Д.А. Ярмаркин // Международное научное издание “Сборник научных трудов SWorld”. – 2014. – Т. 7, № 3. – с. 27- 31.
117. Цыганова Т.Б. Специализированная водоподготовка в повышении качества хлебобулочных изделий [Электронный ресурс] / Т.Б. Цыганова, О.А. Гакова // Электронное научное издание “Технологии XXI века в пищевой, перерабатывающей и легкой промышленности”. – 2013. – № 7. – 11 с. – ISSN 2219-6005. – Режим доступа до ресурсу: [http://www.mgutm.ru/jurnal/tehnologii\\_21veka/eni7\\_chat1/section2/15.pdf](http://www.mgutm.ru/jurnal/tehnologii_21veka/eni7_chat1/section2/15.pdf).
118. Потороко И.Ю. Системный подход в технологии водоподготовки для пищевых производств / И.Ю. Потороко, Р.И. Фаткуллин, Л.А. Цирульниченко // Вестник ЮУрГУ. – 2013. – Т. 7, № 3. – с. 153-158. – (Серия “Экономика и менеджмент”). 175
119. Campo Vera Y. Efecto de la termosonicación sobre las propiedades fisicoquímicas del hongo comestible (*Pleurotus ostreatus*) fresco empacado al vacío / Y. Campo Vera, V.M. Gélvez O. // Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas. – 2011. – Vol. 9 (2). – pp. 55-63.
120. Курносов Н.Е. Экспериментальные исследования гидродинамической кавитационной очистки поверхностей деталей от масляных загрязнений / Н.Е. Курносов, К.В. Лебединский // Известия ВУЗов. Поволжский регион. Технические науки. – 2012. – № 2. – с. 117-125
121. Баранов М.И. Прогрессивные импульсные технологии обработки материалов: история, физические основы и технические возможности / М.И. Баранов // Електротехніка і електромеханіка. – 2009. – № 1. – с. 42-54.
122. Застосування ефектів гідродинамічної і пароконденсаційної кавітації у цукровій промисловості / [О.С. Марценюк, П.М. Немирович, М.М.

- Жеплінська та ін.] // Харчова промисловість. – 2012. – Вип. 12. – с. 28-34.
123. Аналіз сучасних способів підвищення якості вапняного молока у цукровому виробництві / [В.П. Василів, А.М. Матияшук, Д.В. Михайлюк та ін.] // Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. – 2012. – Вип. 170 (1). – с. 118-127. – (Серія “Техніка та енергетика АПК”).
  124. Ершов М.А. Снижение вязкости нефти методом гидродинамической кавитации: автореф. дис. на соискание уч. степ. канд. техн. наук: спец. 05.17.08 „Процессы и аппараты химических технологий“ / М.А. Ершов. – М., 2011. – 16 с
  125. Повышение эффективности ультразвуковых технологических аппаратов для кавитационной обработки жидких сред высокой вязкости: отчет по НИР [Електронний ресурс] // ООО „Центр ультразвуковых технологий“. – Бийск: ООО „Центр ультразвуковых технологий“, 2008. – 59 с. – Режим доступа: [http://u-sonic.ru/downloads/issled/ultrasonic\\_treatment\\_of\\_high\\_viscosity\\_liquids.pdf](http://u-sonic.ru/downloads/issled/ultrasonic_treatment_of_high_viscosity_liquids.pdf).
  126. Ангеловский А.А. Определение гидродинамических параметров устройства для импульсного рыхления угольных пластов / А.А. Ангеловский // Геотехническая механика: межвед. сб. науч. тр. – 2012. – Вып. 98. – с. 114-119.
  127. Лин Э.Э. О кластерном механизме синтеза алмаза в экстремальных условиях кавитации / Э.Э. Лин // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, Вып. 13. – с. 9- 13.
  128. Стеблева О.В. Способ получения наночастиц углеродной фазы в процессе ультразвуковой кавитации / О.В. Стеблева, А.Л. Верещагин, Г.В. Леонов // Ползуновский вестник. – 2008. – № 1-2. – с. 38-40.
  129. Hydrodynamic cavitation – assisted synthesis of nanocalcite [Електронний ресурс] / [Sh.H. Sonawane, S.P. Gumfekar, K.H. Kate et al.] // International

- Journal of Chemical Engineering. – 2010. – 8 p. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.hindawi.com/journals/ijce/2010/242963/ref/>.
130. Стебелева О.П. Кавитационный синтез наноструктурированного углеродного материала: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук: спец. 05.16.06 „Порошковая металлургия и композиционные материалы“ / О.П. Стебелева. – Красноярск, 2011. – 20 с.
  131. Ильгамов М. А., Смородов Е. А., Галиахметов Р. Н. Физика и химия кавитации. — М.: Наука, 2008. 228 с.
  132. Сиротюк М.Г. Акустическая кавитация / М.Г. Сиротюк; отв. ред. В.А. Акуличев, Л.Р. Гаврилов. – М.: Наука, 2008. – 271 с.
  133. Muthupandian Ashokkumar. The characterization of acoustic cavitation bubbles – An overview. Ultrasonics Sonochemistry - 2011. – V.18, Issue 4. – P. 864-872.
  134. Яворський В.Т., Знак З.О., Сухацький Ю.В., Мних Р.В., Оленич Р.Р., Курилець О.Г., Грабаровська А.С. Гідродинамічний струменевий кавітатор. Пат.112010 України на корисну модель, МПК В 01 D 24/02, В 01 D 24/20, В 01 D 24/22; заявник і патентовласник Національний університет “Львівська політехніка”. – №.u2016 06772 ; заявл. 21.06.2016; опубл 25.11.2016. Бюл. № 22.
  135. Сухацький Ю.В. Дослідження ефективності кавітаційно-флотаційної технології очищення рідкофазних середовищ від дисперсних частинок // Науковий вісник НЛТУ України: Збірник науково-технічних праць. – 2016. – Вип. 26.4. – С. 295-303.
  136. EIS Spectrum Analyser. Режим доступу до ресурсу: - <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/>.
  137. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. – 288 с.
  138. Joon-Wun Kang, Kyung-Hyuk Lee, Chang-Il Koh and Seong-Nam Nam. The

- Kinetics of the Sonochemical Process for the Destruction of Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons / Korean J. Chem. Eng., - 2001. – Vol. 18, Iss. 3. – 336-341.
139. Гнатишин Н.М. Знешкодження гіпохлоритних рідких відходів у кавітаційних полях за адіабатичних умов // Science and Education a New Dimension. Natural and Technical Sciences, – 2015, III(6), – № 54, – С. 55-59.
140. Бункин Н.Ф. Кластерная структура стабильных нанопузырей растворенного газа в глубоко очищенной воде / Н.Ф. Бункин, Н.В. Суязов, А.В. Шкирин и др. // ЖЭТФ. – 2009. – Т. 135. – Вып. 5. – С. 917-937.
141. Смирнов А.Н. Супранадмолекулярные комплексы воды / А.Н. Смирнов, А.В. Сыроешкин // РХЖ-ЖРХО. – 2004. – Т. XLVIII. – № 2. – С. 125-135.
142. Малкін Е.С. Вплив характеристик магнітного поля при обробці води на показники капілярно-пористих та колоїдних капілярно-пористих тіл / Е.С. Малкін, Н.Є. Журавська // Вентиляція, освітлення та теплогазопостачання. – 2017. – Вип. 21. – С. 4-10.
143. Yavorskiy V. Investigations of cavitation processes in different types of emitters using sonochemical analysis / V. Yavorskiy, Yu. Sukhatskiy, Z. Znak, R. Mnykh // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10. – No. 4. – P. 507-513.
144. Сухацький Ю.В. Дослідження ефективності кавітаційно-флотаційної технології очищення рідкофазних середовищ від дисперсних частинок / Ю.В. Сухацький // Науковий вісник НЛТУ України: Збірник науково-технічних праць. – 2016. – Вип. 26.4. – С. 295-303.
145. Мних Р.В. Кавітаційне активування водної суспензії кальцію гідроксиду в процесах реагентного очищення стічних вод / Мних Р.В., Знач З.О., Гусяк А.М. // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – Львів : РВВ НЛТУ. – Вип. 23.4. – С. 98–105.
146. Znak Z. The Brandon method in modelling the cavitation processing of aqueous



- media / Z. Znak, Yu. Sukhatskiy // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – № 3/8 (81). – pp. 37-42. – ISSN 1729-3774.
147. Сухацький Ю.В. Дослідження ефективності кавітаційно-флотаційної технології очищення рідкофазних середовищ від дисперсних частинок / Ю.В. Сухацький // Науковий вісник НЛТУ України: Збірник науково-технічних праць. – Львів: РВВ НЛТУ України. – 2016. – Вип. 26.4. – с. 295-303.
  148. Сухацький Ю.В. Гідродинамічний кавітатор для кавітаційно-флотаційного розділення водних гетерогенних середовищ: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.08. «Процеси та обладнання хімічної технології» // Ю.В. Сухацький – Львів, 2017. – 24 с.
  149. Исидоров, В.А. Органическая химия атмосферы / В.А. Исидоров. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2001. – 352 с.
  150. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. Том 1. Пер. с англ. под ред. акад. А. Н. Несмеянова — Изд. 2-е, доп. — М.: Мир, 1978. — 844 с.
  151. Метод импедансной спектроскопии в коррозионных исследованиях : учеб. пособие / С.С. Виноградова, И.О. Исхакова, Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев, Казан. нац. исслед. технол. ун-т . – Казань : КНИТУ, 2012. – 96 с.
  152. Gaur B. Corrosion of mild steel in hypochlorite solution - An electrochemical and weight-loss study / B.Gaur // Indian Journal of Chemical Technology. –1994. –V.I. – P.225- 229.
  153. Tilak B.V. Electrolytic Sodium Chlorate Technology: Current Status. Chlor-alkali and Chlorate Technology / B.V. Tilak, C.P. Chen. // MacMullin Memorial Symposium : Proceedings of the Symposium (jan. 1999) H. S. Burney. The Electrochemical Society. – 1999. – 278 p.
  154. Калужена С.А. Пассивация железа в слабощелочном растворе при различных температурах и гидродинамических условиях / С.А. Калужена, С.А. Муратова // Вестник ВГУ. Сер. химия. – 2004. – № 1. – С. 50–54.